

Zur Kenntnis der Reaktionsweisen von
 π -Cyclopentadienyl-metall-carbonyl-Komplexen
des Molybdäns und Eisens
mit flüssigem Ammoniak und Jodcyan

Den Naturwissenschaftlichen Fachbereichen
der Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen-Nürnberg
zur Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von
Adam Pfister
aus Bamberg

**Zur Kenntnis der Reaktionsweisen von
 π -Cyclopentadienyl-metall-carbonyl-Komplexen
des Molybdäns und Eisens
mit flüssigem Ammoniak und Jodcyan**

**Den Naturwissenschaftlichen Fachbereichen
der Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen-Nürnberg
zur Erlangung des Doktorgrades**

**vorgelegt von
Adam Pfister
aus Bamberg**

Als Dissertation genehmigt
von den Naturwissenschaftlichen Fachbereichen
der Universität Erlangen-Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung: 31. Juli 1975

Vorsitzender der

Promotionskommission: Professor Dr. H. Behrens

Erstberichterstatter: Professor Dr. H. Behrens

Zweitberichterstatter: Professor Dr. J. Ellermann

Meinen
unvergessenen
Eltern

Die vorliegende Arbeit wurde am
Institut für Anorganische Chemie II
der Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen-Nürnberg
unter Leitung von
Herrn Professor Dr.-Ing. Helmut Behrens
ausgeführt.

Mein besonderer Dank gilt
Herrn Professor Dr. H. Behrens.

Weiterhin danke ich den Herren

Dr. M. Moll für die Diskussion der IR- und
¹H-NMR-Spektren,

Dipl.-Chem. E. Sepp für die Diskussion der
Massenspektren,

Prof. Dr. R. D. Fischer für die Diskussion der
magnetischen Messung und

Prof. Dr. J. Ellermann für wertvolle Anregungen.

Inhaltsverzeichnis

Allgemeiner Teil

A. REAKTIONSWEISEN VON π -CYCLOPENTADIENYL-METALL-CARBONYL-KOMPLEXEN DES MOLYBDÄNS UND EISENS MIT FLÜSSIGEM NH_3 ..	1
I. Reaktionen der Kationkomplexe $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{L}]^+$ (L = NH_3 , PPh_3 , CO) mit flüssigem NH_3	8
1. Darstellung von $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{L})\text{CONH}_2$ (L= NH_3 , PPh_3)..	8
IR-Spektren.....	12
2. Darstellung von $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{L})\text{H}$ (L = PPh_3 , CO)....	16
Massenspektrum von $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{H}$	19
IR- und ^1H -NMR-Spektren.....	20
3. Abbaumechanismen von Carbamoyl-carbonyl-metall-Komplexen in flüssigem NH_3 und mit Aminen.....	23
4. Reaktionen von $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)\text{CONH}_2$ mit gasförmigem HCl und JCN	30
IR-Spektren von $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)\text{L}$ (L = J, NCO)...	37
^1H -NMR-Spektren von $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)\text{L}$ (L=J, NCO)..	39
II. Reaktionen der Methylkomplexe $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{CH}_3$ und $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CH}_3$ mit flüssigem NH_3	41
1. Darstellung von $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{NH}_3)\text{H}$, $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2$ ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$)H und $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{ND}_3)\text{D}$	46
Massenspektren.....	54
IR-Spektren.....	58
^1H -NMR-Spektren.....	61

2. Darstellung von $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})(\text{NH}_3)\text{COCH}_3$	64
Massenspektrum.....	67
IR-Spektren.....	70
^1H -NMR-Spektren.....	72
 B. REAKTIONSWEISEN VON π -CYCLOPENTADIENYL-METALL-CARBO- NYL-KOMPLEXEN DES MOLYBDÄNS UND EISENS MIT JODCYAN...	 74
I. Reaktionen von $\text{Na}[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3]$ mit JCN.....	78
Darstellung von $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{L}$ ($\text{L} = \text{J}, \text{CN}$).....	79
Massenspektrum von $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{CN}$	81
IR-Spektren von $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{L}$ ($\text{L} = \text{J}, \text{CN}$).....	82
II. Reaktionen von $\text{Na}[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]$ mit JCN.....	84
Darstellung von $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{L}$ ($\text{L} = \text{J}, \text{CN}$).....	84
 C. REAKTIONSWEISEN VON ZWEIKERNIGEN TRICARBONYL- KOMPLEXEN DES MOLYBDÄNS MIT JODCYAN.....	 85
Reaktionen von $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{D}]_2$ ($\text{D} = \text{phen}, \text{bipy}$) mit JCN..	85
IR-Spektren von $\text{Mo}(\text{CO})_2\text{D}(\text{CN})\text{J}$ ($\text{D} = \text{phen}, \text{bipy}$).....	87

Experimenteller Teil

Arbeitsmethodik und Ausgangsverbindungen.....	89
 A. REAKTIONSWEISEN VON π -CYCLOPENTADIENYL-METALL-CARBONYL- KOMPLEXEN DES MOLYBDÄNS UND EISENS MIT FLÜSSIGEM NH_3 .	 90
I. Reaktionen der Kationkomplexe $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{L}]^+$ ($\text{L} = \text{NH}_3, \text{PPh}_3, \text{CO}$) mit flüssigem NH_3	90
1. Darstellung von $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{L})\text{CONH}_2$ ($\text{L} = \text{NH}_3,$ PPh_3) und $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{L})\text{H}$ ($\text{L} = \text{PPh}_3, \text{CO}$).....	91
2. Darstellung von $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)\text{L}$ ($\text{L} = \text{J}, \text{NCO}$).....	93

II. Reaktionen der Methylkomplexe $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_3\text{CH}_3$ und	
$\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe(CO)}_2\text{CH}_3$ mit flüssigem NH_3	94
1. Darstellung von $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_2(\text{NH}_3)\text{H}$ und	
$\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_2(\text{ND}_3)\text{D}$	94
2. Darstellung von $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{H}$	95
3. Darstellung von $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe(CO)}(\text{NH}_3)\text{COCH}_3$	96
B. REAKTIONSWEISEN VON $\pi\text{-CYCLOPENTADIENYL-METALL-CARBO-}$	
$\text{NYL-KOMPLEXEN DES MOLYBDÄNS UND EISENS MIT JODCYAN}$	96
I. Reaktionen von $\text{Na}[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_3]$ mit JCN.....	96
1. Darstellung von $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_3\text{J}$	96
2. Darstellung von $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_3\text{L}$ ($\text{L} = \text{J, CN}$).....	97
II. Reaktionen von $\text{Na}[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe(CO)}_2]$ mit JCN.....	98
Darstellung von $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe(CO)}_2\text{L}$ ($\text{L} = \text{J, CN}$).....	98
C. REAKTIONSWEISEN VON ZWEIKERNIGEN TRICARBONYL-	
KOMPLEXEN DES MOLYBDÄNS MIT JODCYAN.....	98
Reaktionen von $[\text{Mo(CO)}_3\text{D}]_2$ ($\text{D} = \text{phen, bipy}$) mit JCN... 98	
1. Darstellung von $\text{Mo(CO)}_2\text{phen(CN)J}$	98
2. Darstellung von $\text{Mo(CO)}_2\text{bipy(CN)J}$	99
<u>Zusammenfassung</u>	100

A L L G E M E I N E R T E I L

A. REAKTIONSWEISEN VON π -CYCLOPENTADIENYL-METALL-CARBONYL-KOMPLEXEN DES MOLYBDÄNS UND EISENS MIT FLÜSSIGEM NH_3

In den Carbamoyl-carbonyl-metall-Komplexen ist die für sie charakteristische Säureamidgruppierung ($-\text{CONRR}'$; $\text{R}, \text{R}' = \text{H}$ oder Alkyl) direkt an das metallische Zentralatom gebunden. Sie können durch Umsetzung von Carbonyl-metall-Verbindungen mit flüssigem NH_3 bzw. primären und sekundären Aminen erhalten werden. Da hierbei ein nucleophiler Angriff eines NH_3 - bzw. Aminmoleküls auf das positivierte C-Atom eines CO-Liganden erfolgt, eignen sich besonders kationische Metallcarbonyl-Derivate zu ihrer Darstellung. Werden für solche Reaktionen kovalente Halogeno-carbonyl-Verbindungen, wie z.B. $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Cl}$, verwendet, so bilden sich mit großer Wahrscheinlichkeit primär unter Addition eines NH_3 - bzw. Aminmoleküls kationische Komplexe, wie z.B. $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{NH}_3]^+\text{Cl}^-$.

Bereits 1963 wurde erstmalig ein Vertreter dieser Verbindungsklasse, nämlich $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2[\text{CON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$, von King ¹⁾ durch Reaktion von $\text{Na}[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]$ mit Diäthylcarbamoylchlorid, $\text{ClCON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, also auf einem grundsätzlich anderen Wege, dargestellt.

In der Zwischenzeit konnte eine große Zahl verschiedener Carbamoyl-carbonyl-Komplexe dargestellt werden, die in Tab. 1 zusammengestellt sind.

1) R.B.King, J.Amer.chem.Soc. 85, 1918 (1963).

Tab. 1: Carbamoyl-carbonyl-metall-Komplexe mit den Carbamoylliganden $-\text{CONH}_2$, $-\text{CONHR}$ und $-\text{CONR}_2$
(R = Alkyl)^{x)}

$-\text{CONH}_2$	$-\text{CONHR}$, $-\text{CONR}_2$
$\text{Mn}(\text{CO})_4\text{L}(\text{CONH}_2)$ $\text{L}=\text{NH}_3, \text{PPh}_3$ 2,3)	$\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{NH}_2\text{R})\text{CONHR}$ 6)
$\text{Mn}(\text{CO})_3\text{LL}'(\text{CONH}_2)$ $\text{L}=\text{NH}_3, \text{L}'=\text{PPh}_3$ 2) $\text{L}=\text{L}'=\text{PPh}_3, \text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 2,3) $\text{L}, \text{L}'=\text{phen}, \text{bipy}$ 3)	$\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2\text{CONHR}$ 7)
$\text{Re}(\text{CO})_5\text{CONH}_2$ 3)	$\text{Re}(\text{CO})_5\text{CONHR}$ 8)
$\text{Re}(\text{CO})_4\text{L}(\text{CONH}_2)$ $\text{L}=\text{NH}_3, \text{PPh}_3, \text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 4,3)	$\text{Re}(\text{CO})_4(\text{NH}_2\text{R})\text{CONHR}$ 9)
$\text{Re}(\text{CO})_3\text{LL}'(\text{CONH}_2)$ $\text{L}=\text{L}'=\text{PPh}_3, \text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 3) $\text{L}, \text{L}'=\text{bipy}$ 3)	$\text{Re}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2\text{CONHR}$ 7)
$\text{Co}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)\text{NH}_3(\text{CONH}_2)$ 5)	$\text{Co}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)\text{CONR}_2$ 5)

- 2) H.Behrens, E.Lindner, D.Maertens, P.Wild und R.-J.Lampe, J.organometal.Chem. 34, 367 (1972).
- 3) R.-J.Lampe, Dissertat. Universität Erlangen-Nbg. 1975.
- 4) H.Behrens, E.Lindner und P.Päßler, Z.anorg.allg.Chem. 365, 137 (1969).
- 5) H.Krohberger, H.Behrens und J.Ellermann, J.organometal.Chem. 46, 139 (1972).
- 6) R.J.Angelici und D.L.Denton, Inorg.chim.Acta 2, 3 (1968).
- 7) R.J.Angelici und R.W.Brink, Inorg.Chem. 12, 1067 (1973).
- 8) R.W.Brink und R.J.Angelici, Inorg.Chem. 12, 1062 (1973).
- 9) R.J.Angelici und A.E.Kruse, J.organometal.Chem. 22, 461 (1970).

x) $\text{Ph}=\text{C}_6\text{H}_5$ (Phenyl),
 $\text{phen}=\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$ (1,10-Phenanthrolin),
 $\text{bipy}=\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$ (2,2'-Bipyridyl).

Tab. 1: (Forts.)

	$\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_3\text{CONR}_2$ M=Mo, W	11)
	$\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})\text{NO}(\text{CONHR})$	12)
$\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})\text{L}(\text{CONH}_2)$ L=CO, PPh ₃ , P(C ₂ H ₅) ₃	$\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})\text{L}(\text{CONR}_2)$ L=CO, PPh ₃	10) 13)
	$\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ru}(\text{CO})_2\text{CONHR}$	14)

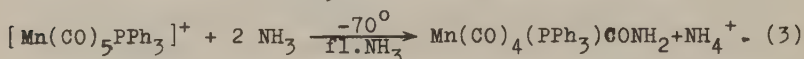
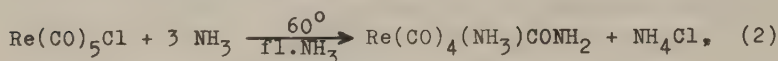
Diese Carbamoyl-carbonyl-metall-Komplexe lassen sich unmittelbar mit den von Kruck und Noack ¹⁵⁾ beschriebenen Carboalkoxo-carbonyl-metall-Verbindungen mit der -COOR-Gruppe vergleichen, die bei der Umsetzung von kationischen Metallcarbonyl-Komplexen mit der Base RO⁻ entstehen ¹⁶⁾.

Die Grundreaktion der Carbamoylbildung aus kovalenten Halogeno-carbonyl-Verbindungen bzw. Carbonyl-metall-Kationen wurde durch die von Behrens und Ruyter ¹⁷⁾ bereits 1967 beschriebene Umsetzung von CO mit KNH₂ in flüssigem NH₃ aufgezeigt. Bei einem Molverhältnis KNH₂:CO kleiner als 1:1 entstehen bei 20-60° Formamid und Kaliumformamid nebeneinander:

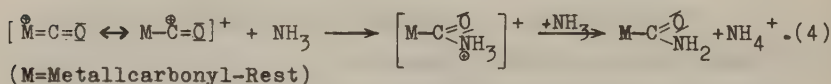
-
- 10) J.Ellermann, H.Behrens und H.Krohberger, J.organometal. Chem. 46, 119 (1972).
- 11) W.Jetz und R.J.Angelici, J.Amer.chem.Soc. 94, 3799 (1972).
- 12) L.Busetto, A.Palazzi und D.Pietropaolo, J.organometal. Chem. 66, 453 (1974).
- 13) L.Busetto und R.J.Angelici, Inorg.chim.Acta 2, 391 (1968).
- 14) A.E.Kruse und R.J.Angelici, J.organometal.Chem. 24, 231 (1970).
- 15) Th.Kruck und M.Noack, Chem.Ber. 97, 1693 (1964).
- 16) R.J.Angelici, Accounts chem.Res. 5, 335 (1972).
- 17) H.Behrens und E.Ruyter, Z.anorg.allg.Chem. 349, 258 (1967).



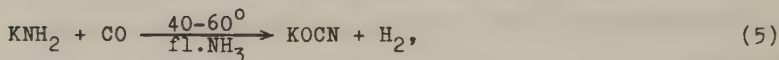
Diese Reaktion entspricht der Carbamoylbildung von Metall-carbonyl-Komplexen in flüssigem NH_3 , z.B. im Sinne folgender Gleichungen 4,3) :



Hierbei erfolgt ein nucleophiler Angriff eines NH_3 -Moleküls auf das positiviertete C-Atom eines CO-Liganden. Anschließend wird ein Proton eliminiert, das durch NH_3 als NH_4^+ gebunden wird:

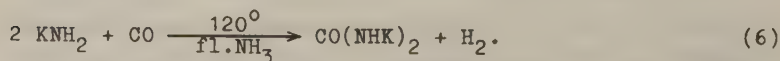


Dagegen bilden sich bei einem Molverhältnis $\text{KNH}_2:\text{CO}$ größer als 1:1 und Reaktionstemperaturen von $40-60^\circ$ gemäß,

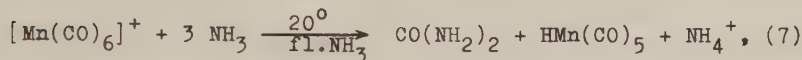


Kaliumcyanat und Wasserstoff.

Steigert man schließlich die Reaktionstemperatur auf 120° , so wird Dikaliumharnstoff erhalten:

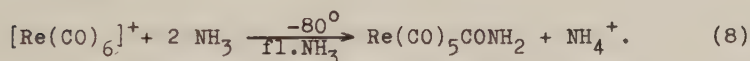


Auch für ein der Gleichung 6 entsprechendes Verhalten von Metallcarbonyl-Kationen in flüssigem NH_3 gibt es Beispiele. So konnten Behrens und Mitarbeiter ¹⁸⁾ bei der Umsetzung von $[\text{Mn}(\text{CO})_6]\text{Cl} \cdot \text{HCl}$ in flüssigem NH_3 gemäß,

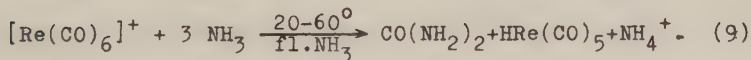


die Bildung von $\text{HMn}(\text{CO})_5$ und Harnstoff nachweisen. Bei diesem Reaktionstyp wird ein CO-Molekül zu $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ oxidiert, während der Metallcarbonyl-Rest zum entsprechenden Hydrid reduziert wird.

Neben der Reaktionszeit ist die Temperatur bei der Carbamoylbildung von entscheidender Bedeutung. Setzt man nämlich das $[\text{Re}(\text{CO})_6]^+$ -Kation bei -80° und etwa 10 Minuten mit flüssigem NH_3 um, so erhält man die Carbamoylverbindung $\text{Re}(\text{CO})_5\text{CONH}_2$ ³⁾ :



Im Gegensatz dazu bildet sich bei $20-60^\circ$ und längerer Reaktionszeit der Hydrido-carbonyl-Komplex $\text{HRe}(\text{CO})_5$ ^{3,19)} :

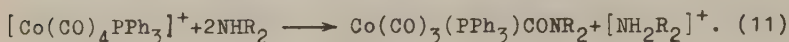


Im Falle des $[\text{Mn}(\text{CO})_6]^+$ -Kations kann jedoch selbst bei -80° und sehr kurzen Reaktionszeiten keine Carbamoylverbindung isoliert werden ³⁾ ..

18) H.Behrens, E.Ruyter und H.Wakamatsu, Z.anorg.allg.Chem. 349, 241 (1967).

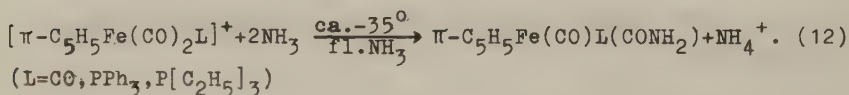
19) H.Behrens und P.Päßler, Z.anorg.allg.Chem. 365, 128 (1969).

Bemerkenswerterweise setzt sich das $[\text{Co}(\text{CO})_4\text{PPh}_3]^+$ -Kation ⁵⁾ mit flüssigem NH_3 nur unter Hydridbildung, mit sekundären Aminen dagegen zum Carbamoyl-carbonyl-Komplex um:

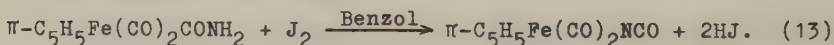


N-alkylsubstituierte Carbamoylverbindungen sind also wesentlich stabiler als solche mit der $-\text{CONH}_2$ -Gruppierung.

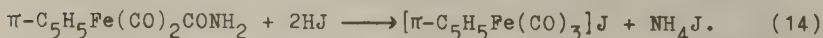
In neuerer Zeit konnten auch π -Cyclopentadienyl-metall-carbamoyl-carbonyl-Komplexe dargestellt werden (Tab. 1). Von Interesse sind hier z.B. die von Behrens und Krohberger ¹⁰⁾ im Ammonosystem erhaltenen Carbamoylkomplexe des Eisens:



Auf Grund ihrer bemerkenswerten Temperaturbeständigkeit können sie im Sinne des Hofmann'schen Abbaus primärer Säureamide bei der Oxydation mit Jod in die Isocyanatokomplexe überführt werden:

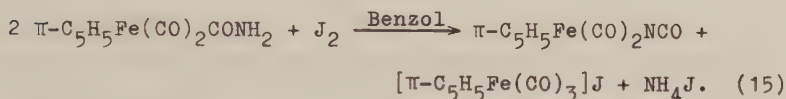


Gleichzeitig fällt ein gelber Niederschlag von $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_3]\text{J}$ aus, da der gebildete HJ sofort mit noch nicht umgesetzter Ausgangsverbindung reagiert:

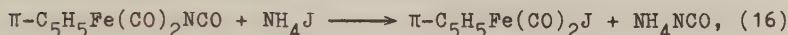


$\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CONH}_2$ übernimmt hierbei die Funktion der Base im Hofmann'schen Säureamidabbau.

Die Oxydation mit Jod erfolgt somit nach folgender Gesamtgleichung:

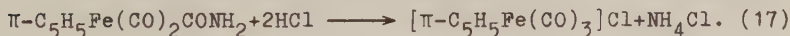


Da das nach Gl. 14 gebildete NH_4J teilweise mit dem Isocyanatokomplex gemäß,



weiterreagiert, treten stets als Nebenprodukte die betreffenden Jodo-carbonyl-eisen-Verbindungen und NH_4NCO auf.

Gl. 14 entspricht der für alle Carbamoyl-carbonyl-metall-Komplexen mit der Gruppierung $-\text{CONH}_2$ bzw. $-\text{CONHR}$ typischen Reaktion mit gasförmigem HCl , die unter Rückbildung der Ausgangsverbindungen verläuft, z.B.:



Eine zur Jodoxydation von Carbamoylverbindungen zu Isocyanatokomplexen gleichlaufende Reaktion ist bereits in Gl. 5 vorgezeichnet, nur mit dem Unterschied, daß bei der Umsetzung von KNH_2 mit CO in flüssigem NH_3 Wasserstoff als Reduktionsprodukt gebildet wird.

In Anbetracht der bereits von Jetz und Angelici¹¹⁾ beschriebenen Carbamoylkomplexe $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{CONR}_2$ und des

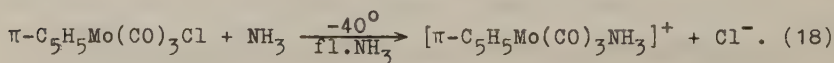
oben dargelegten Verhaltens von π -Cyclopentadienyl-carbonyl-Kationen des Eisens war es von Interesse, die Reaktionsweisen analoger Verbindungen des Molybdäns in flüssigem NH_3 zu untersuchen und zu erweitern.

I. Reaktionen der Kationkomplexe $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{L}]^+$

(L = NH_3 , PPh_3 , CO) mit flüssigem NH_3

1. Darstellung von $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{NH}_3)\text{CONH}_2$ und $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)\text{CONH}_2$

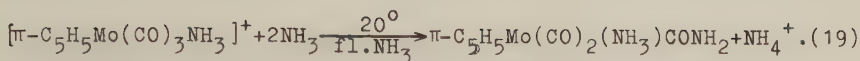
Vor einigen Jahren haben Fischer und Moser ²⁰⁾ über das Verhalten von π -Cyclopentadienyl-metall-halogeno-tricarbonyl-Verbindungen gegenüber verschiedenen Stickstoffliganden, z.B. auch gegenüber flüssigem NH_3 , berichtet und nachgewiesen, daß sich $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cl}$ mit flüssigem NH_3 bei ca. -40° zum π -Cyclopentadienyl-ammin-tricarbonyl-chlorid $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{NH}_3]\text{Cl}$ umsetzt:



Läßt man in Analogie hierzu flüssiges NH_3 bei -40° ca. 10 Stunden auf $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{J}$ einwirken, so entsteht eine ebenfalls orangerote Lösung von $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{NH}_3]\text{J}$.

Während also bei tiefer Temperatur unter Aufnahme eines NH_3 -Moleküls das $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{NH}_3]^+$ -Kation gebildet wird, reagiert dieses bei Temperaturerhöhung auf 20° unter Protonenabgabe zum gelben π -Cyclopentadienyl-molybdän-carbamoyl-ammin-dicarbonyl:

20) E.O.Fischer und E.Moser, J.organometal.Chem. 2, 230 (1964).



Da dieser Komplex in flüssigem NH_3 bei -80° relativ schwerlöslich ist, bereitet die Abtrennung der Ammonosäure NH_4J keine Schwierigkeiten. $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_2(\text{NH}_3)\text{CONH}_2$ ist in organischen Solventien, wie Methylenchlorid, THF oder Aceton leicht löslich. Diese Lösungen zersetzen sich jedoch wegen der thermischen und solvolytischen Empfindlichkeit des Komplexes bereits bei tiefer Temperatur merklich. Dagegen ist die Carbamoylverbindung im Festzustand unterhalb -20° relativ beständig, während sie oberhalb 0° instabil ist, sodaß ihre Existenz nur IR-spektroskopisch sichergestellt werden konnte.

Bemerkenswerterweise reagiert der dem π -Cyclopentadienylmolybdän-ammin-tricarbonyl-Kation entsprechende Eisenkomplex $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe(CO)}_2\text{NH}_3]\text{J}$ unterhalb 60° nicht mit flüssigem NH_3 . Vielmehr entsteht oberhalb dieser Temperatur $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe(CO)}_2]_2$ neben NH_4J ¹⁰⁾. Dies erscheint verständlich, da das fehlende π -Akzeptorvermögen des NH_3 eine Erhöhung der negativen Ladung an den C-Atomen von CO-Liganden bedingt, wodurch der nucleophile Angriff des NH_3 auf das C-Atom erschwert wird (Gl. 4) ²¹⁾.

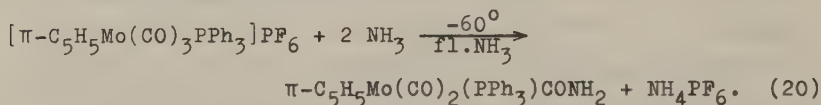
Trotzdem ist es nicht überraschend, daß beim Molybdän die entsprechende π -Cyclopentadienyl-carbamoyl-ammin-carbonyl-Verbindung isoliert werden konnte, da die Elektronendichte am C-Atom eines koordinativ gebundenen CO-Moleküls nicht nur durch die restlichen Liganden ^{3,10)}, sondern auch durch das Zentralatom beeinflusst wird. In diesem Zusammen-

21) D.J.Darensbourg und M.Y.Darensbourg, Inorg.Chem. 9, 1691 (1970).

hang sei nochmals auf das unterschiedliche Reaktionsverhalten des $[\text{Mn}(\text{CO})_6]^+$ - und $[\text{Re}(\text{CO})_6]^+$ -Kations in flüssigem NH_3 hingewiesen (Gl. 7 und 8).

Wird im $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{NH}_3]^+$ -Kation das NH_3 durch PPh_3 ersetzt, so sollte auf Grund der π -Akzeptoreigenschaften des Phosphinliganden die entsprechende Carbamoylverbindung in flüssigem NH_3 bereits bei tiefer Temperatur gebildet werden.

Tatsächlich reagiert das in flüssigem NH_3 schwer lösliche $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]\text{PF}_6$ ²²⁾ bei -60° und langen Reaktionszeiten (ca. 24 Stunden) zum π -Cyclopentadienyl-molybdän-carbamoyl-triphenylphosphin-dicarbonyl:



Gegebenenfalls kann die Reaktionstemperatur kurzfristig sogar auf -33° erhöht werden, um eine vollständige Umsetzung der Ausgangsverbindung zu gewährleisten. Das in flüssigem NH_3 schwerlösliche, beigefarbene $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)\text{CONH}_2$ wird anschließend bei ca. -60° mit flüssigem NH_3 vom gleichzeitig entstandenen, leichtlöslichen NH_4PF_6 abgetrennt.

$\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)\text{CONH}_2$ ist im Festzustand bei Raumtemperatur für kurze Zeit beständig. Die Schwerlöslichkeit dieser Verbindung beruht auf dem großvolumigen PPh_3 -Liganden.

Der Vergleich der beiden Carbamoylverbindungen $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{NH}_3)\text{CONH}_2$ und $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)\text{CONH}_2$ steht in guter Übereinstimmung mit den bei anderen Carbamoylkomplexen gewonnenen Gesichtspunkten:

22) P.M.Treichel, K.W.Barnett und R.L.Shubkin, J.organometal. Chem. 7, 449 (1967).

a) Die Bildungstendenz von Carbamoyl-carbonyl-Verbindungen aus kationischen Carbonylkomplexen nimmt mit zunehmender Substitution der CO-Liganden durch andere Gruppen mit geringeren π -Akzeptoreigenschaften entsprechend der zunehmenden Elektronendichte an den C-Atomen der verbleibenden CO-Moleküle ab ^{21,23}). So erhält man $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)\text{CONH}_2$ in flüssigem NH_3 bereits bei -60° , während das entsprechende Amminderivat $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{NH}_3)\text{CONH}_2$ erst bei 20° gebildet wird.

b) $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)\text{CONH}_2$ kann hinsichtlich seiner thermischen Beständigkeit mit dem stabilen $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{CONH}_2$ ¹⁰⁾ oder den PPh_3 -substituierten Carbamoyl-carbonyl-Verbindungen des Mangans und Rheniums (z.B. $\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)\text{CONH}_2$, $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2\text{CONH}_2$ ³⁾) verglichen werden. Diese sind wiederum beständiger als die unsubstituierten Typen, wie z.B. $\text{Re}(\text{CO})_5\text{CONH}_2$ ³⁾.

Im Gegensatz dazu steht die Instabilität des $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{NH}_3)\text{CONH}_2$ in guter Übereinstimmung mit dem ebenfalls äußerst temperaturempfindlichen amminsubstituierten $\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{NH}_3)\text{CONH}_2$ ²⁾.

c) Die π -Cyclopentadienyl-molybdän-carbamoyl-carbonyl-Verbindungen $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{NH}_3)\text{CONH}_2$ und $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)\text{CONH}_2$ sind wesentlich unbeständiger als die analogen Eisenkomplexe.

d) Schließlich sind die eingangs erwähnten Carbamoylkomplexe mit den $-\text{CONHR}-$ bzw. $-\text{CONR}_2-$ Gruppierungen grundsätzlich stabiler als diejenigen mit dem unsubstituierten $-\text{CONH}_2-$ Liganden (Gl. 11).

23) R.J. Angelici und L.J. Blacik, Inorg.Chem. **11**, 1754 (1972).

IR-Spektren von $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{NH}_3)\text{CONH}_2$ und
 $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)\text{CONH}_2$

Die beiden Carbamoylkomplexe $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{NH}_3)\text{CONH}_2$ und $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)\text{CONH}_2$ können auf Grund der beiden $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen bei ca. 1950 und 1850 cm^{-1} (Lsg./ CH_2Cl_2) eindeutig als Dicarbonylverbindungen charakterisiert werden (Tab. 2). In den Festkörperspektren der beiden Verbindungen werden die schwachen Banden zwischen 3500 und 3100 cm^{-1} sowie die mittelstarken Absorptionen zwischen 1610 und 1500 cm^{-1} den Schwingungen der Carbamoyl- bzw. der Ammingruppe zugeordnet. Der PPh_3 -haltige Komplex zeigt darüber hinaus charakteristische Banden bei 1480 und 1432 cm^{-1} (Abb. 1).

Die in den Festkörper- bzw. Lösungsspektren von $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{NH}_3)\text{CONH}_2$ zusätzlich auftretenden schwachen Banden zwischen 2300 und 1900 cm^{-1} sind auf Zersetzung des extrem instabilen Komplexes zurückzuführen. Dies konnte durch temperatur- und zeitabhängige Messungen gezeigt werden. So deutet die Bande bei 2220 cm^{-1} im KBr-Spektrum auf ein NCO-haltiges Zersetzungsprodukt hin. Das ergibt sich nämlich aus einem Vergleich mit dem Spektrum des $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{NCO}$, das sich im Sinne des Hofmann'schen Säureamidabbaus aus dem $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CONH}_2$ mit Jod bildet ¹⁰⁾. Die beiden Schultern im CH_2Cl_2 -Lösungsspektrum lassen sich vermutlich auf CO-Disproportionierung zurückführen. Es sei noch vermerkt, daß das $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)\text{CONH}_2$ nach längerem Aufbewahren bei Raumtemperatur ebenfalls die gleichen zusätzlichen Banden bei 2225, 2060 und 1965 cm^{-1} im Festkörperspektrum zeigt.

Tab. 2: Charakteristische Absorptionen von $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}$
 $(\text{CO})_2(\text{NH}_3)\text{CONH}_2$ und $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)\text{CONH}_2$
 im kurzwelligen IR-Bereich (cm^{-1})

Verbindung	Phase		Zuordnung
	fest/KBr	Lsg./ CH_2Cl_2	
$\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{NH}_3)\text{CONH}_2$	3490 s		] $\nu(\text{NH})$ und 2x [$\nu(=\text{C}=\text{O})$, $\nu(=\text{C}=\text{N}=\text{)},$ $\delta(\text{NH}_2)$]
	3300 s		
	3120 s		
	(2220 s) ^{x)}		] $\nu(\text{CO})$
	(2060 s)	(2060 ss) ^{x)}	
		(1980 Sch)	
		(1960 Sch)	
	1935 sst	1950 st	
	1830 sst	1850 st	
	1610 Sch]		] $\delta_{\text{as}}(\text{NH}_3)+$ $\nu(=\text{C}=\text{O})+$ $\nu(=\text{C}=\text{N}=\text{})+$ $\delta(\text{NH}_2)$
	1583 m-st]	1585 m	
	1502 m-st	1555 m	
$\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)\text{CONH}_2$	3490 s		] $\nu(\text{NH}_2)$ und 2x [$\nu(=\text{C}=\text{O})$, $\nu(=\text{C}=\text{N}=\text{)},$ $\delta(\text{NH}_2)$]
	3260 s		
	3140 s		
	1946 m-st	1949 s-m	] $\nu(\text{CO})$
	1857 sst	1865 m-st	
	1605 m	1590 s-m	] $\nu(=\text{C}=\text{O})+$ $\nu(=\text{C}=\text{N}=\text{})+$ $\delta(\text{NH}_2)$
	1560 m-st	1555 s-m	
	1480 m		] $\nu(\text{CC})$
	1432 m		
	1215 s		$\nu(\text{NH}_2)$

x) siehe Text

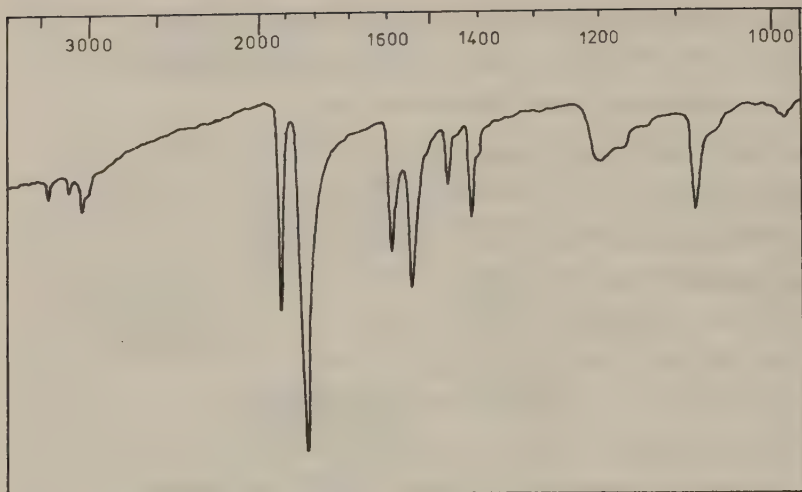


Abb. 1: IR-Spektrum von $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)\text{CONH}_2$ (fest/KBr; 4000-1000 cm^{-1} ; Perkin-Elmer 137 Spektralphotometer)

Grundsätzlich können Verbindungen des Typs $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2\text{LX}$ (L, X = einzähniger Ligand) cis-konfiguriert (C_1 -Symmetrie) sein oder in einer trans-Form (C_s -Symmetrie) auftreten (Abb. 2).

Die Stereochemie solcher Komplexe kann aus den Intensitätsverhältnissen der asymmetrischen und symmetrischen $\nu(\text{CO})$ -Valenzschwingungen ermittelt werden ^{24,25}). So hängt das Intensitätsverhältnis der asymmetrischen und symmetrischen $\nu(\text{CO})$ -Valenzschwingung vom Winkel 2θ der beiden CO-Gruppen zu einander ab ($I_a/I_s = \tan^2\theta$). Damit ergibt sich für die trans-Form unter Annahme eines Win-

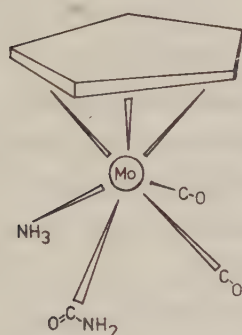
24) W.Beck, A.Melnikoff und R.Stahl, Chem.Ber. 99, 3721 (1966).

25) A.R.Manning, J.chem.Soc. [London](A) 1967, 1984.

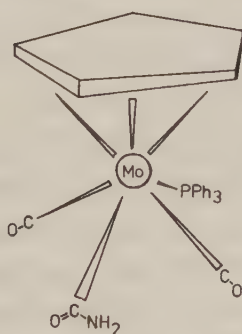
kels $2\theta = 120^\circ$ ein Intensitätsverhältnis $I_a/I_s = 3/1$, während bei der cis-Form ($2\theta = 80^\circ$) das Verhältnis I_a/I_s nur ungefähr 0,7/1 beträgt.

Da die symmetrische $\nu(\text{CO})$ -Schwingung der beiden Isomeren die höhere Frequenzlage besitzt²⁵⁾, kann in erster Näherung (die CO-Gruppen sollen äquivalent sein und die $\nu(\text{CO})$ -Schwingungen nicht koppeln) dem $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)\text{CONH}_2$ auf Grund des Intensitätsverhältnisses $I_a/I_s \sim 2,78$ ($2\theta = 121^\circ$) die trans-Form zugeschrieben werden, während das $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{NH}_3)\text{CONH}_2$ ($I_a/I_s \sim 1$; $2\theta = 90^\circ$) vermutlich in der cis-Form vorliegt (Abb. 2).

Eine Bestätigung dieser Strukturvorschläge durch ^1H -NMR-Messungen ist wegen der großen Zersetzlichkeit bzw. Schwerlöslichkeit der beiden Komplexe nicht möglich.



cis (lateral)-Form



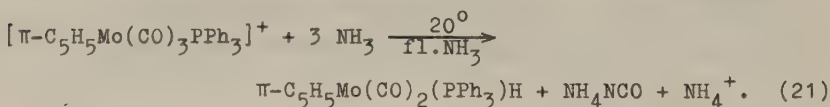
trans (diagonal)-Form

Abb. 2: Struktur von cis- $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{NH}_3)\text{CONH}_2$ und trans- $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)\text{CONH}_2$

2. Darstellung von $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_2(\text{PPh}_3)\text{H}$ und $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_3\text{H}$

Wie bereits dargelegt, bildet sich $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_2(\text{PPh}_3)\text{CONH}_2$ bei der Umsetzung des $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_3\text{PPh}_3]^+$ -Kations mit flüssigem NH_3 bei -60° und langen Reaktionszeiten.

Grundsätzlich verschieden ist dagegen das Verhalten des selben Kations gegenüber flüssigem NH_3 bei erhöhter Temperatur. So läßt sich zeigen, daß bei Raumtemperatur und kurzen Reaktionszeiten (ca. 20 Minuten) bzw. bei -33° und längeren Reaktionszeiten in einer quantitativ verlaufenden Umsetzung der bereits bekannte Hydrido-carbonyl-Komplex $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_2(\text{PPh}_3)\text{H}$ ^{26,27)} neben NH_4NCO entsteht:



Bei -80° kann der Hydridokomplex auf Grund seiner Schwerlöslichkeit von den gleichzeitig entstehenden Ammoniumsalzen (NH_4NCO und NH_4PF_6) abgetrennt werden. Beim Behandeln des $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_2(\text{PPh}_3)\text{H}$ bei -60° im Hochvakuum erhält man einen gelben Komplex, der oberhalb dieser Temperatur seine Farbe nach beige wechselt ²⁷⁾.

Das unterschiedliche Reaktionsverhalten des $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_3\text{PPh}_3]^+$ -Kations gegenüber flüssigem NH_3 bei verschiedenen Temperaturen läßt sich zwanglos den vor kurzem von Behrens und Lampe ³⁾ beschriebenen Ergebnissen an die Sei-

26) A.R.Manning, J.chem.Soc. [London](A) 1968, 651.

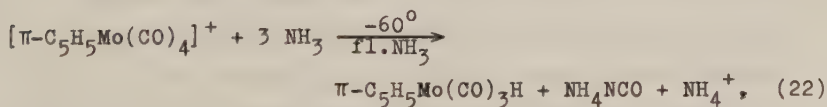
27) J.W.Faller und A.S.Anderson, J.Amer.chem.Soc. 92, 5852 (1970).

te stellen, wonach aus demselben Kation, wie z.B. $[\text{Re}(\text{CO})_6]^+$ (Gl. 8 und 9), $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{PPh}_3]^+$ und $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]^+$ in flüssigem NH_3 bei tiefer Temperatur die entsprechende Carbamoylverbindung, bei höherer Temperatur jedoch der entsprechende Hydridokomplex gebildet wird.

Grundsätzlich lassen sich die Reaktionsweisen der π -Cyclopentadienyl-carbonyl-Kationen des Molybdäns und Eisens in flüssigem NH_3 miteinander vergleichen, wobei im Falle des Molybdäns eine größere Tendenz zur Bildung von Carbamoylverbindungen festzustellen ist. Dagegen sind die π -Cyclopentadienyl-carbamoyl-carbonyl-Verbindungen des Molybdäns wesentlich instabiler als diejenigen des Eisens.

Nachdem von Behrens und Krohberger¹⁰⁾ die Bildung des $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CONH}_2$ aus dem $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$ -Kation in flüssigem NH_3 bei -40° und kurzen Reaktionszeiten nachgewiesen werden konnte, sollte der entsprechende Molybdänkomplex $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_4]\text{PF}_6$ bereits bei tiefer Temperatur mit flüssigem NH_3 reagieren.

Bringt man das erstmals von Fischer und Mitarbeitern²⁸⁾ beschriebene $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_4]^+$ -Kation mit flüssigem NH_3 bei -60 bzw. -80° und kurzen Reaktionszeiten zur Umsetzung, so entsteht im Gegensatz zum $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$ -Kation¹⁰⁾ gemäß,

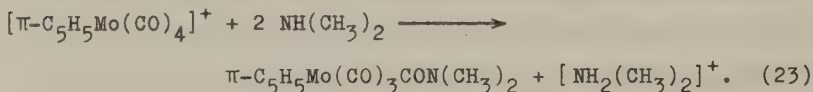


neben NH_4NCO und NH_4PF_6 das bekannte π -Cyclopentadienyl-

28) E.O.Fischer, K.Fichtel und K.Öfele, Chem.Ber. 95, 249 (1962).

molybdän-hydrido-tricarbonyl ^{29,30,31}), das nach dem Entfernen des NH₃ bei tiefer Temperatur mit Äther von den Ammoniumsalzen abgetrennt werden kann.

Da, wie bereits erwähnt, N-alkylsubstituierte Carbamoyl-carbonyl-Komplexe mit der -CONR₂-Gruppierung stets stabiler sind als diejenigen mit dem -CONH₂-Liganden, ist es verständlich, daß bei der Reaktion des $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_4]^+$ -Kations mit Dimethylamin die Carbamoylverbindung $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2$ isoliert werden konnte ¹¹):



Im Einklang damit steht das Reaktionsverhalten des $[\text{Co}(\text{CO})_4\text{PPh}_3]^+$ -Kations ⁵), das bei der Umsetzung mit flüsigem NH₃ den Carbonylwasserstoff HCo(CO)₃PPh₃ (Gl. 10), während dasselbe Kation mit Dimethylamin die entsprechende Carbamoylverbindung Co(CO)₃(PPh₃)CON(CH₃)₂ bildet (Gl. 11).

Die beiden Hydridokomplexe $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)\text{H}$ und $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{H}$ werden analytisch, massen- und IR-spektroskopisch charakterisiert. Für den Reaktionsablauf im Sinne der Gleichungen 21 und 22 ist das Molverhältnis der beiden Ammoniumsalze NH₄NCO und NH₄PF₆, die sich durch Sublimation trennen lassen, von entscheidender Bedeutung. Es beträgt in beiden Fällen genau 1:1.

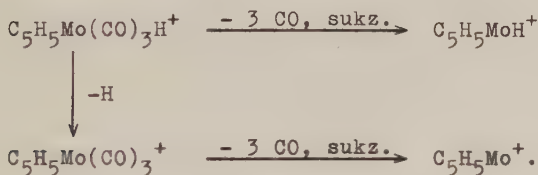
29) E.O.Fischer, W.Hafner und H.O.Stahl, Z.anorg.allg.Chem. 282, 47 (1955).

30) T.S.Piper und G.Wilkinson, J.inorg.nucl.Chem. 3, 104 (1956).

31) A.Davison, J.A.McCleverty und G.Wilkinson, J.chem.Soc. [London] 1963, 1133.

Massenspektrum von $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_3\text{H}$

Der elektronenstoßinduzierte Zerfall von $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_3\text{H}$ im Massenspektrometer ist gekennzeichnet durch zwei miteinander konkurrierende Abbaureaktionen, nämlich der Abspaltung der CO-Liganden und des an das Metallatom gebundenen Wasserstoffs (Tab. 3). Hierbei entstehen die vollständigen Reihen der Ionen $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_n\text{H}^+$ bzw. $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_n^+$ ($n = 0, 1, 2, 3$) gemäß:



Die Ionen $\text{C}_5\text{H}_5\text{MoH}^+$ bzw. $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}^+$ zerfallen einerseits unter Abspaltung des C_5H_5 -Restes, andererseits tritt die Teilfragmentierung des Liganden unter Eliminierung von C_2H_2 stärker in den Vordergrund, was charakteristisch für π -Cyclopentadienylkomplexe mit Metallen der II. und III. Übergangsreihe ist.

Die oberhalb des Molekülions auftretenden Fragmente sind den zweikernigen Ionen $(\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo})_2(\text{CO})_n^+$ ($n = 0, 1, 2, 3, 4$) zuzuordnen. Ihre Entstehung ist auf thermische Zersetzung der Probensubstanz in der Ionenquelle zurückzuführen. Ähnliche Erscheinungen wurden auch bei anderen π -Cyclopentadienyl-metall-Komplexen beobachtet ^{32,33}).

32) R.B.King, J.Amer.chem.Soc. 90, 1417 (1968).

33) J.Müller und K.Fenderl, Chem.Ber. 103, 3141 (1970).

Tab. 3: Massenspektrum von $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_3\text{H}$

(Direkteinlaß: 12° ; Ionenquellentemperatur: 135°)

Ion	x)		Ion	m/e	rel. Int. %
	m/e	rel. Int. %			
$\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_3\text{H}^+$	250	27	C_2HMo^+	125	3,6
$\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_3^+$	249	1,5	CHMo^+	113	11
$\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_2\text{H}^+$	222	31	CMo^+	112	6,5
$\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_2^+$	221	12	MoH^+	101	0,6
$\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)H}^+$	194	11	Mo^+	100	20
$\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}^+$	193	13	$\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_3\text{H}^{2+}$	125	0,7
$\text{C}_5\text{H}_5\text{MoH}^+$	166	100	$\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_2\text{H}^{2+}$	111	3,2
$\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}^+$	165	54	$\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_2^{2+}$	110,5	0,8
$\text{C}_3\text{H}_3\text{Mo}^+$	139	26	$\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)H}^{2+}$	97	3,4
$\text{C}_3\text{H}_2\text{Mo}^+$	138	18	$\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}^{2+}$	96,5	2,6
C_3HMo^+	137	13	$\text{C}_5\text{H}_5\text{MoH}^{2+}$	83	8,2
Mo(CO)^+	128	4,4	$\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}^{2+}$	82,5	21

x) Die m/e-Werte sind in den in dieser Arbeit aufgeführten Spektren auf das Isotop ^{100}Mo bezogen.

xx) Die relativen Intensitäten sind im Hinblick auf Isotopenbeiträge korrigiert.

IR- und ^1H -NMR-Spektren von $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_2(\text{PPh}_3)\text{H}$
und $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_3\text{H}$

Die IR-Spektren von $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_2(\text{PPh}_3)\text{H}$ und $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_3\text{H}$ stimmen im Rahmen der Meßgenauigkeit mit den in der Literatur beschriebenen Daten überein (Tab.4).

Tab. 4: $\nu(\text{CO})$ - und $\nu(\text{MH})$ -Valenzschwingungen von

$\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)\text{H}$ und $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{H}$ in cm^{-1}

Verbindung	Phase		Zuordnung
	fest/KBr	Lsg./ C_6H_{12}	
$\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)\text{H}$	x)	x) xx)	$\nu(\text{CO})$ $\nu(\text{MoH}) ?$
	1936 st 1858 Sch 1851 sst	1953 st (1953) 1878 st (1878) 1850 s	
	fest/KBr	Lsg./ CS_2	
$\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{H}$	x)	x) xxx)	$\nu(\text{CO})$ $\nu(\text{MoH})$
	2025 st 1932 sst, b	2030 st (2030) 1940 sst (1949) 1910 s (1913) 1792 ss (1790)	

x) in flüssigem NH_3 dargestellt

xx) J.W.Faller und A.S.Anderson ²⁷⁾

xxx) T.S.Piper und G.Wilkinson ³⁰⁾

Die Festkörperspektren der beiden Verbindungen geben keinen Hinweis auf eine $\nu(\text{MoH})$ -Schwingung. Wilkinson und Mitarbeiter ³¹⁾ konnten dagegen im CS_2 -Lösungsspektrum des $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{H}$ durch Deuterierungsversuche die Bande bei 1790 cm^{-1} eindeutig der $\nu(\text{MoH})$ -Valenzschwingung zuordnen. Im Falle des $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)\text{H}$ kann deshalb die schwache Absorption bei 1850 cm^{-1} im Cyclohexan-Lösungsspektrum der Verbindung versuchsweise der $\nu(\text{MoH})$ -Valenzschwingung zugeordnet werden. Dies erscheint deshalb sinnvoll, da allgemein die $\nu(\text{MH})$ -Valenzschwingung in den Lösungsspektren solcher Verbindungen extrem lösungsmittelabhängig ist ³⁴⁾.

34) D.M.Adams, Metal-Ligand and Related Vibrations, Edward Arnold (Publishers) Ltd London, 1967, S. 3.

Dem $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_2(\text{PPh}_3)\text{H}$, das durch Umsetzung von $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_3\text{PPh}_3]\text{PF}_6$ mit flüssigem NH_3 bei Raumtemperatur dargestellt wird, kann auf Grund des Intensitätsverhältnisses der asymmetrischen und symmetrischen $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen ($I_a/I_s = 1$) die cis-Konfiguration mit einem (OC-Mo-CO) -Winkel von 90° zugeordnet werden.

Wie aus den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren des $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_2(\text{PPh}_3)\text{H}$ jedoch hervorgeht, erfolgt bei Raumtemperatur in Lösung eine schnelle Umwandlung des cis-Isomeren in das trans-Isomere und umgekehrt. So konnten Faller und Anderson ²⁷⁾ für das auf anderem Wege dargestellte $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_2(\text{PPh}_3)\text{H}$ bei etwa -50° das Vorliegen der cis- und trans-Form nebeneinander nachweisen. Entsprechende eigene Versuche konnten diese Ergebnisse voll bestätigen (Tab. 5).

Tab. 5: Protonenresonanzen des $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_2(\text{PPh}_3)\text{H}$ bei verschiedenen Temperaturen in τ -Werten

Isomerie-Form	$\pi\text{-C}_5\text{H}_5$	Mo-H	$J_{(\text{PH})}$ in Hz	Temp.
schnelle Umlagerung: cis $\rightleftharpoons$ trans	x) 5,15 —	x) xx) 15,35 15,49	x) xx) 51,0 51,6	x) xx) 21 ⁰ 21 ⁰
cis-Form	x) xxx)	x) xxx)	x) xxx)	] -60 ⁰ -50 ⁰
trans-Form	5,38 4,80 5,45 5,00	15,22 15,33 15,50 16,14	63,0 64,0 21,0 21,4	

x) eigene Messung ($\text{D}_8\text{-Toluol}$; TMS int.)

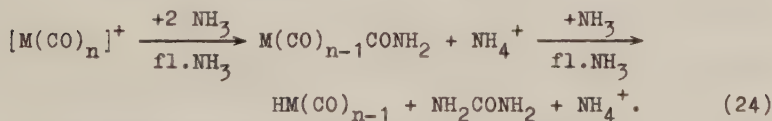
xx) A.R.Manning ²⁶⁾ ($\text{D}_8\text{-THF}$; TMS int.)

xxx) J.W.Faller und A.S.Anderson ²⁷⁾ (CDCl_3 ; TMS int.)

Die ^1H -NMR-Spektren des aus $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_4]\text{PF}_6$ mit flüssigem NH_3 dargestellten $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{H}$ zeigen ein Singulett der $\pi\text{-C}_5\text{H}_5$ -Protonen bei $\tau = 4,57$ ppm und ein scharfes Singulett des Hydridwasserstoffs bei $\tau = 15,57$ ppm (CS_2 ; TMS int.). Diese Werte stehen in guter Übereinstimmung mit den in der Literatur angegebenen ($\tau_{\pi\text{-C}_5\text{H}_5} = 4,70$ ppm, $\tau_{\text{MoH}} = 15,52$ ppm; C_6H_{12} ; TMS int.) ³¹⁾.

3. Abbaumechanismen von Carbamoyl-carbonyl-metall-Komplexen in flüssigem NH_3 und mit Aminen

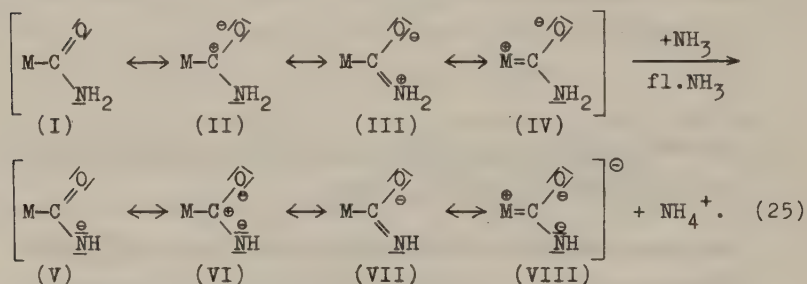
Das oben dargelegte Reaktionsverhalten von $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]\text{PF}_6$ bzw. $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_4]\text{PF}_6$ und anderer Metallcarbonyl-Kationen ³⁾ in flüssigem NH_3 beseitigt wohl jeden Zweifel an der von Behrens und Mitarbeitern ¹⁸⁾ bereits 1967 vertretenen Auffassung, daß der Bildungsmechanismus von Carbonyl-metall-hydriden aus entsprechenden Kationen im Ammonosystem über Carbamoylverbindungen als meist nicht isolierbare Zwischenstufen verläuft:



(M = Übergangsmetall)

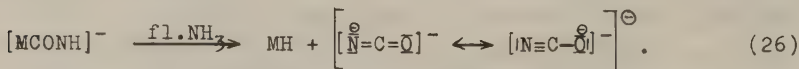
Erfolgt die Bildung des Hydrids bereits bei tiefer Temperatur, so entsteht anstelle von Harnstoff Ammoniumcyanat. Eigene Versuche haben am Beispiel des $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]^+$ -Kations zeigen können, daß man selbst bei Raumtemperatur $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)\text{H}$ und NH_4NCO erhält.

Unter Berücksichtigung dieser Tatsache haben bereits Krohberger, Behrens und Ellermann ⁵⁾ als einleitenden Schritt des Carbamoylabbaus im Ammonosystem die Eliminierung eines Protons aus der $-CONH_2$ -Gruppe unter dem Einfluß der Base NH_3 für wahrscheinlich gehalten:



(M = Metallcarbonyl-Rest)

Resonanzstruktur III dürfte hierbei die Protonenabspaltung in starkem Maße begünstigen. In einem zweiten Reaktionsschritt erfolgt die Reduktion des Anionkomplexes $[MCONH]^-$ zum Carbonylhydrid MH unter gleichzeitiger Oxydation der $[-CONH]^-$ -Gruppe zu dem resonanzstabilisierten Cyanation $[NCO]^-$:

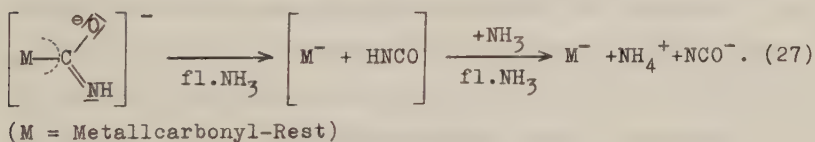


Für diesen Redoxprozeß muß eine Hydridionenwanderung angenommen werden.

Im folgenden soll eine weitere Möglichkeit des Bildungsmechanismus von komplexen Metallhydriden aus Carbamoylverbindungen in flüssigem NH_3 diskutiert werden.

Ein Vergleich der $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Frequenzen von HCONR_2 ($\text{R} = \text{H}$ oder Alkyl; $\nu(\text{C}=\text{O}) \sim 1700 \text{ cm}^{-1}$) und von koordinativ gebundenen $-\text{CONH}_2$ -Gruppen zeigt, daß letztere sehr viel tiefer liegen, meist unter 1600 cm^{-1} . Diese Tatsache erscheint plausibel, da Carbamoylverbindungen neben den Resonanzstrukturen I, II und III, die auch für Formamid zutreffen, zusätzlich durch Resonanzstruktur IV stabilisiert werden können¹³⁾. Nach Abspaltung eines Protons aus der $-\text{CONH}_2$ -Gruppierung dürfte aber eine Resonanzstruktur im Sinne von VIII sehr unwahrscheinlich sein, sodaß eine π -Bindung zwischen dem Metall und dem C-Atom der $[-\text{CONH}]^-$ -Gruppe, wie sie für Mesomerieformel IV zutrifft, nicht mehr vorhanden ist. Dadurch wird die Metall-Kohlenstoff-Bindung geschwächt und ermöglicht vermutlich eine Abspaltung von i-Cyansäure HNCO , die mit NH_3 sofort zum NH_4NCO weiterreagiert.

Bei dieser heterolytischen Bindungsspaltung erfolgt die Oxydation der $-\text{CONH}_2$ -Gruppierung zum Cyanat, wobei das Metall zum entsprechenden Anionkomplex reduziert wird:

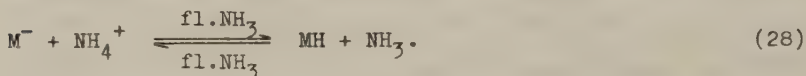


Diesem Mechanismus entsprechend führt der Carbamoylabbau in flüssigem NH_3 nach Gl. 25 und 27 primär zur Bildung des betreffenden Carbonylmetallat-Anions und des NH_4^+ -Kations.

Dagegen haben alle bisherigen experimentellen Befunde gezeigt, daß die aus Carbonyl-metall-Kationen im Ammono-

system gebildeten Carbonylhydride, z.B. $\text{HMn}(\text{CO})_5$ ¹⁸⁾, $\text{HRe}(\text{CO})_5$ ¹⁹⁾, $\text{HMn}(\text{CO})_4[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]$ ³⁾, $\text{HCo}(\text{CO})_3\text{PPh}_3$ ⁵⁾ und $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{H}$ nach dem Entfernen des NH_3 nicht als Ammonium-carbonylmetallate, sondern als reine Hydride vorliegen.

Daher ist anzunehmen, daß die nach Gl. 27 in flüssigem NH_3 gebildeten Carbonylmetallate mit den undissoziierten Carbonyl-metall-hydriden im Gleichgewicht stehen:



(M = Metallcarbonyl-Rest)

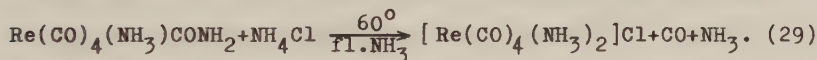
Die Gleichgewichtslage wird dabei von der Acidität und der Konzentration des entstehenden Hydrids bestimmt.

Tab. 6 zeigt die Dissoziationskonstanten verschiedener Carbonyl-hydrido-Komplexe. Auch im Falle des sehr schwach sauren $\text{HRe}(\text{CO})_5$ darf man wohl davon ausgehen, daß es in reinen flüssigem NH_3 zumindest teilweise entsprechend Gl. 28 dissoziiert ist. Diese Annahme scheint nicht unbegründet zu sein, da man nach Gl. 25 den Carbamoylkomplexen ebenfalls soviel sauren Charakter zuschreibt, daß sie im Ammonosystem unter dem Einfluß der Base NH_3 aus der $-\text{CONH}_2$ -Gruppierung ein Proton abspalten können.

Bemerkenswerterweise führt das nach Gl. 2 aus $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ in flüssigem NH_3 entstehende $\text{Re}(\text{CO})_4(\text{NH}_3)\text{CONH}_2$ bei längeren Reaktionszeiten im Ammonosystem nicht zum $\text{HRe}(\text{CO})_4\text{NH}_3$ und NH_4NCO bzw. NH_2CONH_2 , sondern bei Anwesenheit der Ammonosäure NH_4Cl unter Freisetzung von CO zum $[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ ¹⁹⁾:

Tab. 6: Dissoziationskonstanten von Carbonyl-metall-
hydrido-Komplexen

Komplex	K	Lsg.mittel	Ref.
HCo(CO)_4	~ 1 (st. Säure)	H_2O	35)
$\text{HCo(CO)}_3\text{PPh}_3$	$1,09 \cdot 10^{-7}$	"	36)
$\text{H}_2\text{Fe(CO)}_4$	$3,6 \cdot 10^{-5}$ (K_1)	"	35)
"	$1,0 \cdot 10^{-14}$ (K_2)	"	"
HMn(CO)_5	$0,8 \cdot 10^{-7}$	"	37)
HRe(CO)_5	sehr schw.Säure	"	38)
$\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_3\text{H}$	$< 10^{-5}$	"	29)



Eine Weiterreaktion wie beim $[\text{Re(CO)}_6]^+$ -Kation (Gl. 9) ist kaum zu erwarten, weil dann ein NH_3 -substituiertes Carbonylhydrid $\text{HRe(CO)}_4\text{NH}_3$ entstehen müßte, das wegen der fehlenden π -Akzeptoreigenschaften des NH_3 und des damit verbundenen äußerst schwachen Säurecharakters nicht im Sinne von Gl. 27 und 28 entstehen könnte.

In Kap. 2 wurde die Darstellung der Hydridokomplexe $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_2(\text{PPh}_3)\text{H}$ und $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_3\text{H}$ aus den Kationkomplexen $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_3\text{PPh}_3]^+$ und $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_4]^+$ in flüssi-

35) W.Hieber und W.Hübel, Z.Elektrochem. 57, 235 (1953).

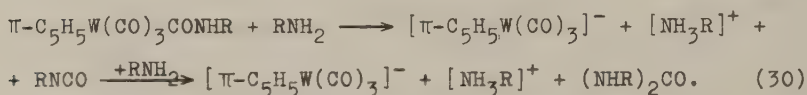
36) W.Hieber und E.Lindner, Chem.Ber. 94, 1417 (1961).

37) W.Hieber und G.Wagner, Z.Naturforsch. 13b, 339 (1958).

38) W.Beck, W.Hieber und G.Braun, Z.anorg.allg.Chem. 308, 23 (1961).

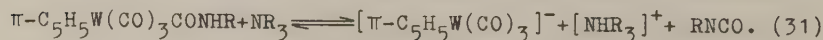
gem NH_3 beschrieben. Die Acidität des $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{H}$ kann mit der des $\text{HMn}(\text{CO})_5$ verglichen werden (Tab. 6), sodaß seine Bildung im Ammonosystem nach dem oben beschriebenen Mechanismus möglich ist. Im Falle des $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)\text{H}$ liegen noch keine Aciditätsbestimmungen vor.

Von einem Abbau N-substituierter Carbamoylverbindungen mit überschüssigem Amin berichtete vor kurzem Jetz und Angelici¹¹⁾. So setzt sich $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_3\text{CONHR}$ mit RNH_2 ($\text{R} = \text{CH}_3$) im Sinne folgender Gleichung um:



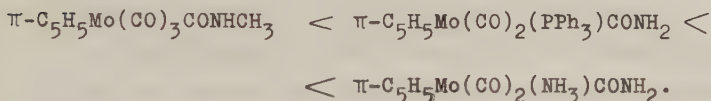
In Analogie zum Abbau von Carbamoylkomplexen im Ammonosystem (Gl. 25) wird unter dem Einfluß der Base RNH_2 aus der $-\text{CONHR}$ -Gruppierung ein Proton abgespalten. In einem zweiten Reaktionsschritt dissoziiert der Anionkomplex in das entsprechende Anion und RNCO , das sofort mit weiterem Amin zum 1,3-N-Methylharnstoff reagiert.

Wird dieselbe Reaktion mit tertiären Aminen durchgeführt, so kann das in Gl. 30 als Zwischenstufe postulierte RNCO direkt nachgewiesen werden, da es sich mit tertiären Aminen nicht zu Harnstoff umsetzen kann:



Das der Wolframverbindung entsprechende $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{CONHR}$ ist äußerst instabil und zersetzt sich sofort zum $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3]_2$ ¹¹⁾.

Die Beständigkeit der Carbamoylverbindungen gegenüber flüssigem NH₃ bzw. überschüssigem Amin nimmt mit zunehmenden Ersatz von CO-Gruppen durch andere Liganden in folgender Reihe zu:



Gleichzeitig ist eine in derselben Reihenfolge abnehmende Bildungstendenz zumindest in flüssigem NH₃ zu beobachten, was bereits dargelegt wurde (S.11).

Die Beständigkeit von substituierten Carbamoylverbindungen im Reaktionsmedium ist auf das geringere bzw. fehlende π -Akzeptorvermögen von Liganden, wie z.B. den Phosphinen bzw. des NH₃ zurückzuführen. In solchen Carbamoylverbindungen wird die Resonanzstruktur IV in Gl. 25 begünstigt, wodurch die Abspaltung eines Protons aus der -CONH₂-Gruppe unter dem Einfluß der Base NH₃ erschwert wird.

Im Gegensatz dazu steht die Instabilität des $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_2(\text{NH}_3)\text{CONH}_2$ und $\text{Re(CO)}_5\text{CONH}_2$ ³⁾ im Festzustand (S. 11), während sich PPh₃-substituierte Carbamoylverbindungen als relativ stabil erweisen. Offentsichtlich ist ein Maximum an thermischer Stabilität im Festzustand dann gegeben, wenn sich die -CONH₂-Gruppierung durch die Resonanzstrukturen I mit IV (Gl. 25) gleichermaßen stabilisieren kann.

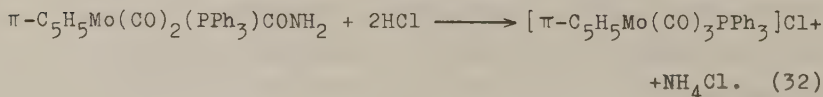
4. Reaktionen von $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_2(\text{PPh}_3)\text{CONH}_2$ mit gas-
förmigem HCl und JCN

Die Reaktionen von Carbamoyl-carbonyl-metall-Komplexen können weitgehend mit dem ampholytischen Verhalten des -CONH_2 - und -CONHR -Liganden erklärt werden, die je nach Reaktionsbedingungen als Protonendonatoren bzw. -akzeptoren fungieren können. Die Acidität der Carbamoylgruppierung wird einerseits durch das Zentralatom und andererseits durch die übrigen Liganden beeinflusst (S. 29).

Bei den bereits erwähnten Abbaumechanismen von Carbamoylverbindungen in flüssigem NH_3 bzw. mit Aminen wird unter dem Einfluß dieser Basen ein Proton aus der -CONHR -Gruppe in einer Primärreaktion abgespalten (Gl. 25, 30).

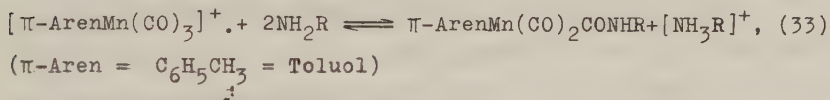
Bringt man dagegen Carbamoyl-carbonyl-metall-Verbindungen mit starken Säuren, wie gasförmigem HCl, zur Umsetzung, so werden unter Protonenaufnahme die jeweiligen kationischen Ausgangsverbindungen zurückerhalten (Gl. 17).

So reagiert in Analogie zu allen bisher in der Literatur beschriebenen Carbamoylverbindungen (Tab. 1) auch $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_2(\text{PPh}_3)\text{CONH}_2$ mit gasförmigem HCl unter Rückbildung des $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_3\text{PPh}_3]^+$ -Kations, das als $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_3\text{PPh}_3]\text{PF}_6$ analytisch und IR-spektroskopisch identifiziert wird:



Die von Green und Angelici ³⁹⁾ an N-substituierten Carbamoylkomplexen mit Säuren unterschiedlicher Stärke durchgeführten Versuche zeigen, daß das $\text{trans}-(\text{PPh}_3)_2\text{Pd}(\text{Cl})\text{CONR}_2$ ($\text{R} = \text{CH}_3$) mit HCl , CCl_3COOH und CH_2BrCOOH im Sinne von Gl. 32 reagiert, während diese Reaktion mit schwächeren Säuren, wie $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ und CH_3COOH , unterbleibt.

Daneben gibt es aber auch Fälle, wo die Rückbildung der kationischen Ausgangsverbindungen schon durch schwache Säuren bewirkt wird. So kann bei der Umsetzung des $[\pi\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_3]^+$ -Kations mit Aminen das entsprechende $\pi\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_2\text{CONHR}$ in Lösung spektroskopisch nachgewiesen, jedoch nicht isoliert werden, da die im Sinne der Bildungsgleichung,



entstehende schwache Säure $[\text{NH}_3\text{R}]^+$ bereits mit dem Carbamoylkomplex unter Rückbildung der Ausgangsverbindung reagiert ²³⁾. Es liegt somit ein Gleichgewicht zwischen dem $[\pi\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_3]^+$ -Kation und dem Carbamoylkomplex $\pi\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_2\text{CONHR}$ vor. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels erhält man die reine Ausgangsverbindung zurück ²³⁾.

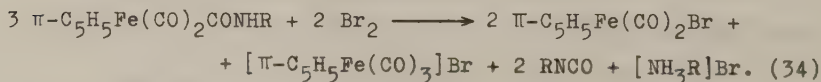
Wie bereits erwähnt, erfolgt bei der Carbamoylbildung ein nucleophiler Angriff eines NH_3 - bzw. Aminmoleküls auf das positivierte C-Atom eines CO-Liganden von Carbonylmetall-Komplexen (S. 4). Da nun die $\nu(\text{CO})$ -Frequenzen bzw. die CO-Kraftkonstanten von Carbonylmetall-Verbindungen ein Maß für die Elektronendichte an den C-Atomen von CO-

39) C.R.Green und R.J.Angelici, Inorg.Chem. 11, 2095 (1972).

Liganden sind, erfolgt der nucleophile Angriff eines NH_3 - bzw. Aminmoleküls auf eine CO-Gruppe umso leichter, je höher deren $\nu(\text{CO})$ -Frequenz liegt bzw. je größer deren Kraftkonstante ist ^{21,23}). Daher ist es einleuchtend, daß die Carbamoylbildungstendenz eines Komplexes, wie $[(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{Cl})\text{CO}]^+$, mit einer $\nu(\text{CO})$ -Frequenz von 2130 cm^{-1} und einer CO-Kraftkonstante von $18,2\text{ mdyn/\AA}$ größer ist als die eines Kations, wie $[\pi\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_3]^+$, dessen $\nu(\text{CO})$ -Frequenzen bei 2082 und 2024 cm^{-1} liegen und für das eine CO-Kraftkonstante von $16,9\text{ mdyn/\AA}$ berechnet wurde.

Umgekehrt ist aber das Reaktionsverhalten der aus diesen Kationen gebildeten Carbamoylkomplexe, wie $(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{Cl})\text{CONR}_2$ und $\pi\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_2\text{CONHR}$, mit Säuren. Je größer nämlich die Bildungstendenz der Carbamoylverbindungen ist, desto stärker muß die Säure sein, die im Sinne von Gl. 32 die Carbamoylkomplexe in die entsprechenden kationischen Ausgangsverbindungen überführt. Dies steht in Übereinstimmung mit den von Angelici und Mitarbeitern ^{23,39}) erhaltenen experimentellen Ergebnissen.

Von Bedeutung sind weiterhin die Reaktionen der Carbamoylkomplexe mit Halogenen. So verläuft die von Jetz und Angelici ⁴⁰) beschriebene Umsetzung von $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CONHR}$ mit Br_2 unter Umwandlung des Carbamoylkomplexes mit der -CONHR-Gruppierung in das entsprechende Alkylisocyanat:



40) W.Jetz und R.J.Angelici, Inorg.Chem. 11, 1960 (1972).

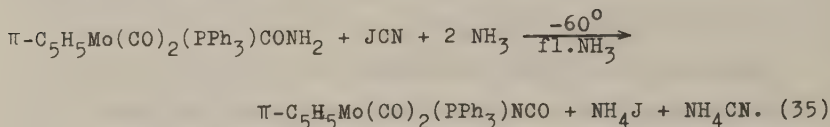
Hierbei handelt es sich um einen Redoxprozeß, bei dem die -CONHR-Gruppierung zum Isocyanat unter gleichzeitiger Reduktion des Halogens oxydiert wird.

Grundsätzlich anders ist dagegen das Verhalten von Carbamoylkomplexen mit der -CONH₂-Gruppierung gegenüber Halogenen. Diese Verbindungen werden, wie Ellermann, Behrens und Krohberger ¹⁰⁾ am Beispiel der π -Cyclopentadienyl-eisen-carbamoyl-carbonyl-Verbindungen zeigen konnten, durch Jodoxydation im Sinne des Hofmann'schen Abbaus primärer Säureamide in die entsprechenden Isocyanatokomplexe überführt (Gl. 13, 14, 15, 16).

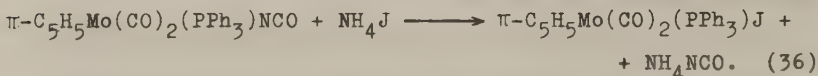
Nachdem diese Umsetzungen bei Raumtemperatur in Benzol als Lösungsmittel durchgeführt werden, schien diese Methode im Falle des temperaturempfindlichen π -C₅H₅Mo(CO)₂(PPh₃)CONH₂ ungeeignet zu sein. Desweiteren sind die Ausbeuten an Isocyanatokomplexen gering, da der nach Gl. 13 gebildete HJ im Sinne von Gl. 14 mit noch nicht umgesetzter Carbamoylverbindung zum kationischen Ausgangskomplex weiterreagieren kann. Wird die Umsetzung in flüssigem NH₃ durchgeführt, so kann die Base NH₃ den HJ als NH₄J binden, sodaß die Rückbildung der Ausgangsverbindung unterbleibt. Zweckmäßigerweise verwendet man in flüssigem NH₃ anstelle von Jod das Pseudohalogen JCN als Oxydationsmittel, da dieses sich in der für die Reaktion benötigten Zeitspanne in flüssigem NH₃ ohne Nebenreaktion gut löst.

Bringt man π -C₅H₅Mo(CO)₂(PPh₃)CONH₂ in flüssigem NH₃ bei -60° und einer Reaktionszeit von ca. 25 Stunden mit äquimolaren Mengen an JCN zur Umsetzung, so entsteht im Sinne des Hofmann'schen Abbaus primärer Säureamide der

entsprechende Isocyanatokomplex und die Ammoniumsalze NH_4J und NH_4CN :



Die Bildung des $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]^+$ -Kations unterbleibt, während der Isocyanatokomplex mit dem gleichzeitig entstandenen NH_4J teilweise zum $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)\text{J}$ und NH_4NCO weiterreagiert:



Eine Substitution des NCO-Liganden des Isocyanatokomplexes durch CN^- wurde, wie aus den IR-Spektren eindeutig hervorgeht, nicht beobachtet.

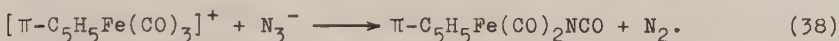
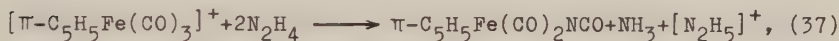
Das gelb-orangefarbene Verbindungsgemisch aus $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)\text{NCO}$ und $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)\text{J}$ kann auf Grund seiner Schwerlöslichkeit in flüssigem NH_3 von den Ammoniumsalzen NH_4NCO , NH_4J und NH_4CN abgetrennt werden. Die Trennung des Isocyanato- und Jodokomplexes erfolgt chromatographisch.

Das bereits bekannte $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)\text{J}$ ^{25,41)} wird analytisch und durch Vergleich seiner IR- und ^1H -NMR-Spektren mit den in der Literatur angegebenen Daten identifiziert. Der gelbe, über die Carbamoylverbindung $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)\text{CONH}_2$ erstmalig zugänglich gemachte Isocyanatokomplex $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)\text{NCO}$ löst sich leicht in organi-

41) R.J.Haines, R.S.Nyholm und M.H.B.Stiddard, J.chem. Soc.[London] (A) 1967, 94.

schen Solventien, wie Benzol, Methylenchlorid, Aceton und THF und erweist sich als relativ temperatur- und luftunempfindlich.

Die eben genannten Methoden zur Darstellung von Isocyanatokomplexen können den von Angelici und Busetto ⁴²⁾ beschriebenen Reaktionsweisen kationischer Carbonyl-metall-Verbindungen mit N_2H_4 bzw. N_3^- an die Seite gestellt werden, die ebenfalls zu Isocyanatokomplexen führen:



Komplexe des Typs $\pi-C_5H_5Mo(CO)_2LX$ (L, X = einzähniger Ligand) können, wie bereits erwähnt, in einer cis- und trans-Form auftreten (Abb. 2). Die bei der JCN-Oxydation des $\pi-C_5H_5Mo(CO)_2(PPh_3)CONH_2$ gebildeten Verbindungen $\pi-C_5H_5Mo(CO)_2(PPh_3)J$ und $\pi-C_5H_5Mo(CO)_2(PPh_3)NCO$ liegen nach ihrer Isolierung als Isomerengemische vor. Daraus erhält man im Falle des $\pi-C_5H_5Mo(CO)_2(PPh_3)NCO$ die trans-Form auf Grund ihrer relativen Schwerlöslichkeit in Äther. In $CDCl_3$ -Lösung zeigt sich jedoch bei längerem Stehen eine vollständige Umwandlung des trans-Isomeren in die cis-Form.

Diese ¹H-NMR-spektroskopisch nachgewiesene Isomerisierung legt den Schluß nahe, daß in einer stereospezifischen Reaktion aus dem trans- $\pi-C_5H_5Mo(CO)_2(PPh_3)CONH_2$ primär der trans-Isocyanatokomplex $\pi-C_5H_5Mo(CO)_2(PPh_3)NCO$ gebildet wurde. In Lösung jedoch erfolgt sekundär eine Umlagerung des $\pi-C_5H_5Mo(CO)_2(PPh_3)NCO$ von trans nach cis.

42) R.J. Angelici und L. Busetto, J. Amer. chem. Soc. 91, 3197 (1969).

In der Literatur ist eine Reihe von Komplexen des Typs $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_2\text{LX}$ ($\text{L} = \text{P-}$, $\text{X} = \text{einzähniger Ligand}$) beschrieben, die bei gegebenem L in abhängigkeit vom Liganden X oder umgekehrt, bevorzugt in der cis- bzw. trans-Form vorliegen.

So gibt es für das $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_2(\text{PPh}_3)\text{Cl}$ sowohl im Festzustand als auch in Lösung keinen Hinweis auf das Vorliegen der trans-Form ⁴¹⁾. Die entsprechende Jodoverbindung erweist sich aber in beiden Fällen als Isomerengemisch ^{25,41)}. Dagegen besteht das $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_2[\text{P(OPh)}_3]\text{J}$ in fester Form aus dem reinen cis-Isomeren, das sich in Lösung bis zu einem bestimmten Gleichgewicht in das trans-Isomere umwandelt ²⁵⁾. Umgekehrt sind die Verhältnisse beim $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_2[\text{P(OCH}_3)_3]\text{J}$, das sich in Lösung anfänglich als reines trans-Produkt erweist und sich dann in die cis-Form umlagert ²⁵⁾.

Faller und Anderson ²⁷⁾, die sich mit der cis-trans-Umlagerung von Verbindungen des Typs $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_2\text{LX}$ ($\text{L} = \text{Phosphin}$) befaßten, konnten zeigen, daß die Gleichgewichtskonstante cis/trans bei gegebenem L in folgender Reihe zunimmt: $\text{X} = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 < \text{CH}_3 < \text{H,D} < \text{J} < \text{Br} < \text{Cl}$.

Da beim $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_2(\text{PPh}_3)\text{NCO}$ eine eindeutige Umlagerung von trans nach cis zu verzeichnen ist, kann der NCO^- -Ligand in obiger Reihe in die Nähe des Br^- und Cl^- gestellt werden.

IR-Spektren von $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_2(\text{PPh}_3)\text{J}$ und $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_2(\text{PPh}_3)\text{NCO}$

Das bei der Oxydation von $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_2(\text{PPh}_3)\text{CONH}_2$ mit JCN gebildete $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_2(\text{PPh}_3)\text{J}$ erweist sich auf Grund seiner IR-Spektren mit dem von Haines, Nyholm und Stiddard⁴¹⁾ beschriebenen als identisch (Tab. 7). Dabei zeigen sich im Festkörperspektrum neben den beiden intensiven Banden bei 1961 und 1887 cm^{-1} noch drei weitere schwache Absorptionen, die sich vermutlich auf das Vorliegen eines cis-trans-Isomengemisches zurückführen lassen. Überraschenderweise zeigt dagegen das CH_2Cl_2 -Lösungsspektrum von $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_2(\text{PPh}_3)\text{J}$ nur zwei scharfe Absorptionen. Dies wurde von Manning²⁵⁾ bereits dahingehend gedeutet, daß die $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen der beiden Isomeren sehr eng beieinander liegen und daher nur zwei Banden zu beobachten sind.

Grundsätzlich andere Verhältnisse liegen dagegen in den Lösungsspektren des in der Literatur noch nicht beschriebenen Isocyanatokomplexes vor, der ebenfalls bei der JCN-Oxydation der Carbamoylverbindung $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_2(\text{PPh}_3)\text{CONH}_2$ gebildet wird. So zeigt sowohl das CH_2Cl_2 -Lösungs- als auch das Festkörperspektrum des aus dem Reaktionsgemisch isolierten $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_2(\text{PPh}_3)\text{NCO}$ vier $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen unterschiedlicher Intensität (Tab. 7). Dabei sind die beiden Absorptionen bei 1990 bzw. 1980 und 1901 bzw. 1889 cm^{-1} dem trans-Isomeren und die Banden bei 1975 bzw. 1950 und 1875 bzw. 1860 cm^{-1} dem cis-Isomeren zuzuordnen. Diese Zuordnung konnte einmal durch das früher ausführlich diskutierte Intensitätsverhältnis der asymmetrischen und symmetrischen $\nu(\text{CO})$ -Valenzschwingung Ia/Is getroffen werden (S. 14), zum anderen durch $^1\text{H-NMR}$ -Messungen.

$(CO)_2LX$ ($L = P-$, $X =$ einzähniger Ligand) gezeigt werden. Dies hängt vermutlich mit den π -Akzeptoreigenschaften der $-NCO$ -Gruppierung zusammen, da bei einer cis-Anordnung des NCO^- und des P-Liganden die $\nu(CO)$ -Frequenzen deutlich mehr beeinflußt werden als in der trans-Anordnung. Bisher sind nur Beispiele mit weniger guten π -Akzeptoren bekannt, z.B. $\pi-C_5H_5Mo(CO)_2LX$ ($L = P$ -Ligand, $X = J, CH_3, C_6H_5CH_2$) ²⁷⁾

Darüberhinaus zeigen alle Festkörperspektren von $\pi-C_5H_5Mo(CO)_2(PPh_3)NCO$ die intensive $\nu_{as}(NCO)$ -Valenzschwingung bei ca. 2240 sowie die $\nu_s(NCO)$ -Schwingung bei ca. 1330 cm^{-1} . Die beiden charakteristischen Banden der PPh_3 -Gruppe zwischen 1500 und 1400 cm^{-1} lassen sich ebenfalls eindeutig zuordnen. Damit ist das $\pi-C_5H_5Mo(CO)_2(PPh_3)NCO$ zweifellos als Isocyanatodicarbonylverbindung charakterisiert.

1H -NMR-Spektren von $\pi-C_5H_5Mo(CO)_2(PPh_3)J$ und $\pi-C_5H_5Mo(CO)_2(PPh_3)NCO$

Durch 1H -NMR-Messungen an Verbindungen des Typs $\pi-C_5H_5Mo(CO)_2LX$ ($L = P$ -Ligand, $X = J, CH_3, C_6H_5CH_2$) läßt sich die Kinetik von cis-trans-Isomerisierungen verfolgen. So findet man das $\pi-C_5H_5$ -Signal beim trans-Produkt in der Regel bei höherem Feld als beim cis-Produkt ^{25,27)}.

Im Falle des $\pi-C_5H_5Mo(CO)_2(PPh_3)J$ zeigen sich im 1H -NMR-Spektrum für die $\pi-C_5H_5$ -Protonen in Übereinstimmung mit den Literaturangaben zwei Signale (Tab. 8). Während hier die Abtrennung eines Isomeren nicht gelang, konnte beim $\pi-C_5H_5Mo(CO)_2(PPh_3)NCO$ 1H -NMR-spektroskopisch die Abtrennung des reinen trans-Produktes nachgewiesen werden.

Tab. 8: Chemische Verschiebungen der π -C₅H₅-Protonen von π -C₅H₅Mo(CO)₂(PPh₃)J und π -C₅H₅Mo(CO)₂(PPh₃)NCO in τ -Werten (CDCl₃, TMS int., 21°)

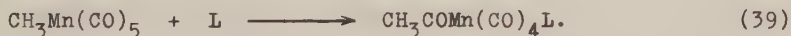
	cis	trans	J _(PH) in Hz
π -C ₅ H ₅ Mo(CO) ₂ (PPh ₃)J			
cis-trans-Gem.	4,56	4,82	1,6
	4,58 x)	4,84 x)	2,1 x)
π -C ₅ H ₅ Mo(CO) ₂ (PPh ₃)NCO			
cis-Isomeres	4,54	--	--
trans-Isomeres	--	4,90	2,1
cis-trans-Gem.	4,49	4,86	2,1

x) R.J.Haines, R.S.Nyholm und M.H.B.Stiddard ⁴¹⁾
(CDCl₃, TMS int., 21°)

Allerdings zeigen zeitabhängigen Spektren des trans- π -C₅H₅Mo(CO)₂(PPh₃)NCO nach einigen Stunden bereits wieder zwei Signale für die π -C₅H₅-Protonen, was auf eine Isomerisierung zurückzuführen ist. Bemerkenswerterweise beobachtet man hier eine für diese Verbindungsklasse seltenere Umwandlung von trans nach cis, da sich nach ca. 30 Stunden ¹H-NMR-spektroskopisch nur noch das reine cis-Produkt nachweisen läßt.

II. Reaktionen der Methylkomplexe $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{CH}_3$
und $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CH}_3$ mit flüssigem NH_3

Im Gegensatz zu den bereits besprochenen Umsetzungen von Kationkomplexen mit flüssigem NH_3 bzw. Aminen, die zu Carbamoyl-carbonyl-Derivaten führen, wurde das Verhalten von Alkyl-carbonyl-metall-Verbindungen gegenüber derartigen Stickstoffbasen bisher nur wenig untersucht. Hierbei ist die Möglichkeit eines nucleophilen Angriffs auf ein C-Atom eines CO-Liganden geringer als bei Kationkomplexen, da es sich um kovalente Verbindungen handelt und die Alkyl-liganden kein π -Akzeptorvermögen besitzen ^{21,23}). Andererseits können aber die Alkyl-carbonyl-metall-Komplexe bei der Reaktion mit nucleophilen Agentien (L) in die entsprechenden Acylverbindungen mit der für sie charakteristischen -COR-Gruppierung überführt werden, z.B.:



Als Nucleophile L kommen für solche Reaktionen neben dem J^- - und CN^- -Anion fast ausschließlich ungeladene Liganden, wie CO, Phosphine, Phosphite und Arsine, in Frage ⁴³).

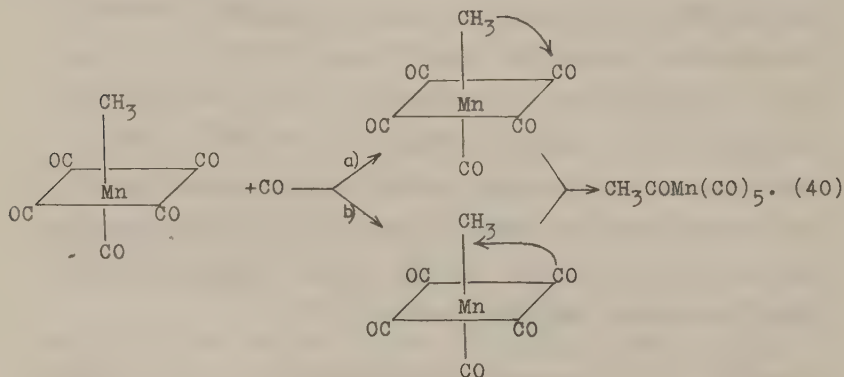
Umsetzungen dieser Art, die als "Carbonylininsertionsreaktionen" in die Fachliteratur eingegangen sind, stellen ihrem Wesen nach keine Substitutionsreaktionen dar. Vielmehr erfolgt unter Addition eines der genannten Liganden eine intramolekulare Umlagerung im Molekül der Ausgangsverbindung, die zur Bildung der -COR-Gruppierung führt.

43) A.Wojcicki, Advan.organometal.Chem. 11, 87 (1973).

Diese kann grundsätzlich nach zwei verschiedenen Mechanismen erfolgen:

- a) die Alkylgruppierung wandert an ein endständiges CO-Molekül,
- b) eine endständige CO-Gruppe schiebt sich zwischen Metallatom und Alkylgruppe.

So führt die Umsetzung von $\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_5$ mit CO nach Mechanismus a und b zum gleichen Endprodukt nämlich zum Acetyl-pentacarbonyl-mangan ⁴⁴⁾:



Von Noack und Calderazzo ⁴⁵⁾ konnte der Beweis erbracht werden, daß obige Reaktion ausschließlich unter Wanderung der CH_3 -Gruppe zu einem endständigen, bereits im Molekül gebundenen CO-Liganden erfolgt. Diese "CO-Insertionsreaktion" ist also von ihrem Mechanismus her als "methyl-migration" zu verstehen. Es bestehen heute nur wenig Zweifel, daß diese Umsetzungen auch bei Verwendung anderer nucleophiler Agentien ausschließlich unter Wanderung des Alkylrestes erfolgen.

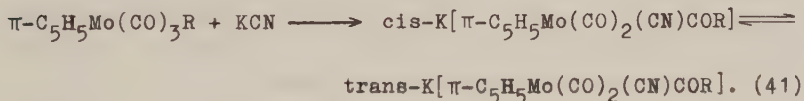
44) F. Calderazzo und F.A. Cotton, Inorg. Chem. 1, 30 (1962).

45) K. Noack und F. Calderazzo, J. organometal. Chem. 10, 101 (1967).

Von besonderem Interesse ist die Stereochemie solcher "CO-Insertionsreaktionen". So befindet sich die bei der Umsetzung von $\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_5$ mit $\text{L} = \text{CO}$ oder PPh_3 entstehende Acylgruppierung stets in cis-Position zum neueintretenden Liganden L ^{45,46}). Erst sekundär stellt sich beim Acetyl-phosphin-Komplex ein Gleichgewicht zwischen dem cis- und trans-Produkt ein.

Dagegen gibt es bei den von Craig und Green⁴⁷⁾ beschriebenen Acetyl- bzw. Propionylkomplexen des Typs $\text{trans-}\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{L})\text{COR}$ ($\text{L} = \text{P-Ligand}$; $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$) keinen Hinweis auf eine primär entstehende cis-Form oder eine sekundäre Isomerisierung von cis nach trans oder umgekehrt.

Durch neuere "CO-Insertionsreaktionen" am $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{R}$ konnte jedoch in Analogie zum $\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_5$ ebenfalls die primäre Bildung der cis-Form mit einer sich anschließenden schnellen Isomerisierung von cis nach trans nachgewiesen werden ^{48,49}).



Dagegen konnte bei der Umsetzung des $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_3\text{R}$ mit KCN sowohl in der Reaktionslösung als auch im Festzustand nur das trans-Produkt erhalten werden. Bei der ¹H-NMR-spektroskopischen Verfolgung dieser Reaktion könnte sich die

46) K.Noack, M.Ruch und F.Calderazzo, Inorg.Chem. 7, 345 (1968).

47) P.J.Craig und M.Green, J.chem.Soc. [London](A) 1968, 1978.

48) Th.Kruck, M.Höfler und L.Liebig, Chem.Ber. 105, 1174 (1972).

49) Th.Kruck und L.Liebig, Chem.Ber. 106, 3588 (1973).

intermediäre Bildung der cis-Form jedoch leicht der Beobachtung entzogen haben, da die Bildung des Acylmetallats $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_2(\text{CN})\text{COR}]^-$ sehr langsam erfolgt, sodaß bei ähnlich schneller Isomerisierung, wie bei der analogen Molybdänverbindung (Gl. 41), die Konzentration des cis-Isomeren für eine spektroskopische Identifizierung nicht ausreichte. Deshalb sollte bei den oben genannten $\text{trans-}\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{L})\text{COR}$ -Komplexen (L = P-Ligand) die intermediäre Bildung des cis-Isomeren nicht ausgeschlossen werden ⁴⁸⁾.

Beispiele für "CO-Insertionsreaktionen" liegen für alle Metalle der VI. bis VIII. Nebengruppe vor ⁴³⁾. Durch besondere Reaktivität zeichnen sich die Alkylverbindungen des Mangans, Molybdäns und Eisens aus, deren Tendenz zur Bildung von Acylkomplexen in der Reihe $\text{RMn}(\text{CO})_5 > \pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{R} > \pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{R}$ abnimmt ^{48,50)}. Dementsprechend nimmt die M-C-Bindungsstärke vom Eisen zum Mangan hin zu ⁵⁰⁾.

Bei der Suche nach geeigneten Donatoren für "CO-Insertionsreaktionen" hat sich gezeigt, daß ein dazu brauchbares Agens neben seiner σ -Donorfähigkeit vor allem freie Orbitale zur Bildung einer π -Rückbindung besitzen sollte ⁵¹⁾. So eignen sich für derartige Reaktionen neben CO besonders P-Liganden und das CN^- -Anion, weniger gut jedoch Amine ⁴⁸⁾.

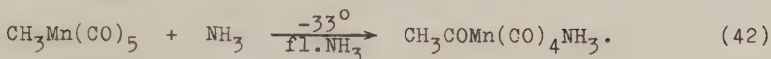
Dennoch konnten Keblys und Filbey ⁵²⁾ bei der Umsetzung des sehr reaktionsfähigen $\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_5$ mit verschiedenen Aminen und flüssigem NH_3 die Bildung von Acetyl-tetracarbonyl-man-

50) I.S.Butler, F.Basalo und R.G.Pearson, Inorg.Chem. 6, 2074 (1967).

51) J.P.Bibler und A.Wojcicki, Inorg.Chem. 5, 889 (1966).

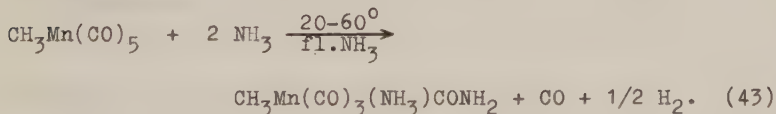
52) K.A.Keblys und A.H.Filbey, J.Amer.chem.Soc. 82, 4204 (1960).

gan-Derivaten nachweisen, z.B.:



Im Gegensatz dazu erweisen sich die π -Cyclopentadienyl-methyl-carbonyl-Verbindungen $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{CH}_3$ und $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CH}_3$ gegenüber Aminen und Pyridin so reaktionsträge, daß bei diesen Umsetzungen entweder Zersetzung eintritt oder keine Reaktion zu beobachten ist ^{47,50,51}).

In neuerer Zeit wurden von Behrens und Schmack ⁵³⁾ die Reaktionsweisen von $\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_5$ mit flüssigem NH_3 untersucht. So konnte bei -33° das bereits bekannte $\text{CH}_3\text{COMn}(\text{CO})_4\text{NH}_3$ ⁵²⁾ isoliert werden. Grundsätzlich verschieden ist dagegen das Verhalten des $\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_5$ bei erhöhter Temperatur, da unter H_2 -Entwicklung neue, paramagnetische Methyl-carbamoyl-carbonyl-Komplexe des Mangan(+II) gebildet werden, z.B.:



Hierbei erfolgt ein nucleophiler Angriff eines NH_3 -Moleküls auf das C-Atom eines CO-Liganden.

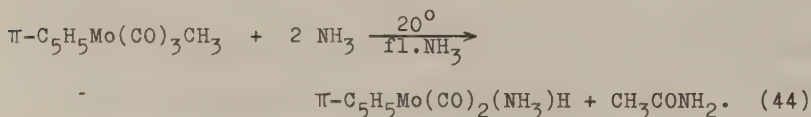
In diesem Zusammenhang lag es nun nahe, das Reaktionsverhalten von Methyl-carbonyl-Komplexen im Ammonosystem am Beispiel des $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{CH}_3$ und $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CH}_3$ auch auf die Nebengruppen VI und VIII auszudehnen.

53) B.Schmack, Dissertat. Universität Erlangen-Nbg. 1970.

1. Darstellung von $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_2(\text{NH}_3)\text{H}$, $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_2$
 $(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{H}$ und $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_2(\text{ND}_3)\text{D}$.

Bringt man $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_3\text{CH}_3$ mit flüssigem NH_3 unterhalb -33° zur Umsetzung, so erhält man erwartungsgemäß die Ausgangsverbindung unverändert zurück. Nach längerer Versuchsdauer bei -33° erfolgt jedoch eine partielle Reaktion, ohne daß hierbei einheitliche Produkte isoliert werden konnten.

Im Gegensatz dazu reagiert $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_3\text{CH}_3$ mit flüssigem NH_3 bei Raumtemperatur und kurzen Reaktionszeiten (ca. 30 Minuten bis 2 Stunden) ohne Gasentwicklung zu $\pi\text{-Cyclopentadienyl-molybdän-hydrido-ammin-dicarbonyl}$ $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_2(\text{NH}_3)\text{H}$ und Acetamid CH_3CONH_2 :



Diese Umsetzung ist spätestens dann quantitativ abgelaufen, wenn eine Farbvertiefung der gelben Reaktionslösung zu beobachten ist. Die hierbei eventuell anfallenden Zersetzungsprodukte können auf Grund ihrer Schwerlöslichkeit in Äther leicht vom entstandenen Hydridokomplex abgetrennt werden. Das sich gleichzeitig gebildete Acetamid läßt sich durch Sublimation im Hochvakuum bei ca. 40° entfernen, wobei das gelbe $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_2(\text{NH}_3)\text{H}$ zurückbleibt.

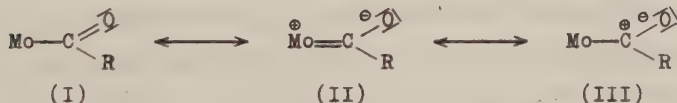
Damit ist es erstmals gelungen, einen gemischten Hydrido-ammin-carbonyl-Komplex zu isolieren. Nur im Falle des Rhodiums sind CO-freie Hydrido-ammin-Verbindungen bisher be-

kannt, wie z.B. das $[\text{HRh}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ -Kation 54).

Nachdem $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{NH}_3)\text{H}$ und CH_3CONH_2 analytisch und spektroskopisch eindeutig identifiziert werden konnten, ist das gegenüber flüssigem NH_3 ungewöhnliche Reaktionsverhalten des $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{CH}_3$ von besonderem Interesse. Da NH_3 als Donorligand fungieren kann, ist es einleuchtend, daß sich das $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{CH}_3$ im Ammonosystem in Analogie zum $\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_5$ (Gl. 42) in einer für Alkylverbindungen typischen "CO-Insertionsreaktion" zur NH_3 -substituierten Acetylverbindung umsetzt:



Die Weiterreaktion dieses Komplexes wird durch die Acylgruppierung bestimmt, für die folgende Resonanzstrukturen möglich sind:



Der Anteil der einzelnen Mesomerieformen der Acetylgruppierung ist durch die π -Akzeptoreigenschaften der übrigen Liganden bestimmt und ist damit aus der Lage der $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Frequenzen ersichtlich.

Anhand von bereits in der Literatur beschriebenen Komplexen des Typs $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{L})\text{COR}$ läßt sich dies veranschaulichen. So liegt die $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Frequenz des $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{COC}_2\text{H}_5$ bei 1675 cm^{-1} , während sie im phosphinsubstituierten

54) K.Thomas, J.A.Osborn, A.R.Powell und G.Wilkinson, J.chem.Soc. [London](A) 1968, 1801.

$\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)\text{COCH}_3$ nach 1603 cm^{-1} verschoben ist^{55,47}). Im Falle des anionischen Acetylkomplexes $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{CN})\text{COCH}_3]^-$ tritt die $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Schwingung sogar bei 1520 cm^{-1} auf⁴⁸).

Zusammenfassend kann also festgestellt werden, daß mit abnehmenden π -Akzeptoreigenschaften des Liganden L die $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Frequenzen zunehmend langwellig verschoben werden und damit der π -Bindungsanteil der Mo-C-Bindung im Sinne von Resonanzstruktur II (S. 47) zunimmt, während der Bindungsgrad zwischen C und O im gleichen Maße abnimmt. Bereits 1961 wurde von Booth und Chatt⁵⁶) der M-C-Bindung in Acetylkomplexen ein Doppelbindungscharakter zugeschrieben.

Somit dürfte für die Acetylgruppierung des nach Gl. 45 als Zwischenstufe postulierten $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{NH}_3)\text{COCH}_3$ auf Grund der fehlenden π -Akzeptoreigenschaften des NH_3 vorwiegend Resonanzstruktur II zutreffen.

Logischerweise ist die Beständigkeit von Acetylkomplexen mit einer einfachen M-C-Bindung geringer. So erweist sich der Tricarbonylkomplex $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{COC}_2\text{H}_5$ im Gegensatz zum PPh_3 -substituierten Derivat als äußerst labil. Die gemäß Resonanzstruktur I schwache Mo-C-Bindung führt beim $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{COC}_2\text{H}_5$ daher unter Abspaltung der Acylgruppierung bevorzugt zur Bildung des $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3]_2$ ⁵⁵).

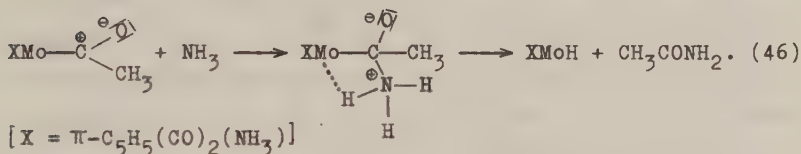
Desweiteren darf aber bei derartigen Überlegungen der Einfluß des Zentralatoms nicht unberücksichtigt bleiben. So erweist sich das dem $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{COC}_2\text{H}_5$ analoge $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{COCH}_3$ als wesentlich stabiler¹⁾. Da das Molybdän offen-

55) J.A.McCleverty und G.Wilkinson, J.chem.Soc. [London] 1963, 4096.

56) G.Booth und J.Chatt, Proc.chem.Soc. 1961, 67.

bar eine im Vergleich zum Eisen geringere Tendenz zur π -Bindung zwischen Metall und Ligand zeigt und andererseits die $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Frequenzen in den Acylkomplexen des Molybdäns trotzdem relativ tief liegen, sollte eine der Resonanzstruktur III entsprechende mesomere Form bei Acetylkomplexen des Molybdäns nicht vernachlässigt werden.

In Anbetracht dieser Überlegungen ist eine Weiterreaktion des nach Gl. 45 gebildeten $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{NH}_3)\text{COCH}_3$ im Sinne folgenden Schemas durchaus zu erwarten:



Der hierbei erfolgende nucleophile Angriff eines NH_3 -Moleküls auf das Keto-C-Atom führt zu einer Schwächung und schließlich zur vollständigen Trennung der Mo-C-Bindung. Gleichzeitig dürfte die Übertragung eines H-Atoms auf das Metall erfolgen. Der sich nach der Addition eines NH_3 -Moleküls ergebende Übergangszustand sollte auf Grund der sp^3 -Hybridisierung sowohl des C- als auch des N-Atoms und der daraus resultierenden besonderen sterischen Verhältnisse dem H-Atom die Möglichkeit geben, noch vor der Spaltung der Mo-C-Bindung und seiner Loslösung vom N, mit dem Zentralatom in Wechselwirkung zutreten.

Eine Bestätigung des eben dargelegten Reaktionsmechanismus durch analoges Verhalten von Acylkomplexen im Ammonosystem muß weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.

Auf Grund dieser Überlegungen ist es unwahrscheinlich, daß der NH_3 -substituierte Hydridokomplex $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{NH}_3)\text{H}$ nach dem früher dargelegten Abbaumechanismus von Carbamoylverbindungen in flüssigem NH_3 entsteht (S. 23). Dagegen spricht einmal die äußerst geringe Acidität von NH_3 -substituierten Hydridokomplexen und weiterhin die sterischen Verhältnisse. So kann die Bildung von $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{NH}_3)\text{H}$ aus $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{NH}_3)\text{CONH}_2$, die über die Ammoniumverbindung $[\text{NH}_4][\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2\text{NH}_3]$ erfolgen müßte, weitestgehend ausgeschlossen werden. Ferner ist in der dabei intermediär auftretenden Resonanzstruktur $[\text{M}-\overset{\text{e}^-}{\text{C}}\equiv\text{NH}]^-$ sowohl das C- als auch das N-Atom als sp^2 -hybridisiert zu betrachten, sodaß eine direkte Wechselwirkung des H-Atoms mit dem Zentralmetall noch vor der Trennung der M-C-Bindung auf Grund sterischer Faktoren unwahrscheinlich ist.

Die experimentellen Ergebnisse haben dies bestätigt. So entsteht aus $\text{Re}(\text{CO})_4(\text{NH}_3)\text{CONH}_2$ im Ammonosystem bei längerer Reaktionszeit nicht $\text{HRe}(\text{CO})_4\text{NH}_3$, sondern gemäß Gl. 29 das $[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{NH}_3)_2]^+$ -Kation ¹⁹⁾. Weiterhin konnte bei der Umsetzung des $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{J}$ mit flüssigem NH_3 bei 20° die Carbamoylverbindung $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{NH}_3)\text{CONH}_2$ isoliert werden (Gl. 19). Dagegen erhält man bei 60° nicht $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{NH}_3)\text{H}$, sondern das $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{NH}_3)_2]^+$ -Kation ⁵⁷⁾.

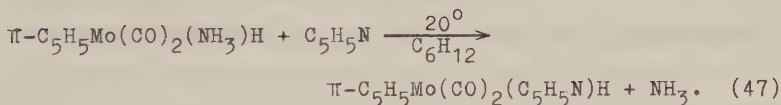
Das nach Gl. 44 gebildete $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{NH}_3)\text{H}$ liegt vorwiegend als trans-Isomeres vor. Das reine trans-Produkt erhält man, wie ¹H-NMR-spektroskopische Messungen ergeben haben, nach zweimaligem Umfällen aus Äther/Petroläther. Nachdem sich in Lösung nach etwa 20 - 30 Stunden das ur-

57) J. Langer, Dissertat. Universität Erlangen-Nbg. 1971.

sprüngliche Gleichgewicht zwischen der cis- und trans-Form wieder einstellt, ist es nicht möglich, genauere Angaben über die Stereospezifität der Bildungsreaktion zu machen.

Während $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_2(\text{NH}_3)\text{H}$ in Analogie zum $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_2(\text{PPh}_3)\text{H}$ im Festzustand für kurze Zeit luftbeständig ist, erfolgt oberhalb 50° merkliche Zersetzung. Ebenso erweisen sich Lösungen des Hydridokomplexes in Aceton und Acetonitril als relativ instabil, während die Verbindung sich in frisch destilliertem THF für einige Stunden ohne Veränderung gut löst. Aus ätherischer Lösung konnte bei 60° die gleichzeitige Abgabe von NH_3 und H_2 nachgewiesen werden.

Andererseits aber sollte der Hydridokomplex $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_2(\text{NH}_3)\text{H}$ in der Lage sein, das NH_3 gegen andere Liganden mit π -Akzeptoreigenschaften, wie z.B. Pyridin, auszutauschen, was durch entsprechende Versuche bestätigt werden konnte:



Der ziemlich rasch und quantitativ erfolgende Austausch des NH_3 -Liganden gegen Pyridin ist auf dessen gleichermaßen guten σ -Donor wie π -Akzeptoreigenschaften zurückzuführen. Dagegen führten entsprechende Substitutionsversuche mit $\text{N(C}_2\text{H}_5)_3$ oder PPh_3 zu keinen eindeutigen Ergebnissen.

Das gelbe, in der Literatur noch nicht beschriebene $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{H}$ liegt vorwiegend als trans-Isomeres vor und wird analytisch und anhand seines Massen-, IR-

und ^1H -NMR-Spektrums eindeutig charakterisiert.

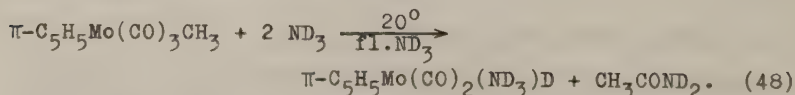
Nur wenige Beispiele pyridinhaltiger Hydridokomplexe können dem $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{H}$ an die Seite gestellt werden, wie z.B. $\text{trans-}[\text{HPT}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})]^+\text{ClO}_4^-$ (58).

$\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{H}$ erweist sich im Vergleich mit $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{NH}_3)\text{H}$ als deutlich stabiler. So zersetzt sich das Pyridinderivat im Festzustand erst oberhalb 70° . Die gute Löslichkeit in organischen Solventien wie Aceton, Benzol und THF ist auf den Pyridinliganden zurückzuführen.

Aus dem Reaktionsverhalten des $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{NH}_3)\text{H}$ und $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{H}$ geht hervor, daß diese keinerlei sauren Charakter besitzen. So tritt zwar in beiden Fällen Reaktion mit Halogenkohlenwasserstoffen wie CCl_4 oder CH_2Cl_2 ein, einheitliche Produkte konnten jedoch nicht gefaßt werden.

Nachdem sich $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{NH}_3)\text{H}$ und $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{H}$ massen- und ^1H -NMR-spektroskopisch eindeutig als Hydridokomplexe erwiesen hatten, war es naturgemäß von besonderer Bedeutung, auch anhand der entsprechenden deuterierten Verbindungen IR-spektroskopisch die Lage der $\nu(\text{Mo-H})$ - bzw. $\nu(\text{Mo-D})$ -Valenzschwingung zu bestimmen.

Deuterierungsversuche am $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{H}$ waren selbst nach längerer Einwirkung von CH_3OD erfolglos. Dagegen läßt sich bei der Umsetzung von $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{CH}_3$ mit flüssigem ND_3 der deuterierte Komplex $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{ND}_3)\text{D}$ darstellen:



58) M.J.Church und M.J.Mays, J.chem.Soc. [London](A) 1968, 3074.

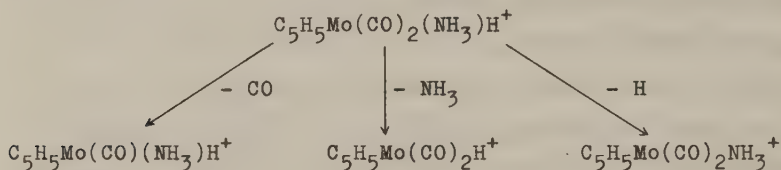
Da im $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_2(\text{ND}_3)\text{D}$ nicht nur der Hydridwasserstoff, sondern auch die Protonen des NH_3 -Liganden durch Deuterium ersetzt sind, kann die veränderte Lage der $\nu(\text{N-D})$ - bzw. $\nu(\text{Mo-D})$ -Valenzschwingung gegenüber der $\nu(\text{N-H})$ - bzw. $\nu(\text{Mo-H})$ -Absorption als Beweis dafür angesehen werden, daß im $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_2(\text{NH}_3)\text{H}$ sowohl das NH_3 als auch der H als von-einander unabhängige Liganden vorliegen. Dies steht in Übereinstimmung mit dem chemischen Befund, daß sich in dem genannten Hydridokomplex der NH_3 - durch den $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ -Liganden substituieren läßt.

Die in Gl. 46 formulierte H-Übertragung könnte rein formal auch von der CH_3 -Gruppe auf das Molybdän erfolgen. Diese Möglichkeit kann nun auf Grund des eindeutig charakterisierten deuterierten Komplexes $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_2(\text{ND}_3)\text{D}$ vollkommen ausgeschlossen werden. Hinzukommt, daß das gleichzeitig gebildete CH_3COND_2 ebenfalls massen- und IR-spektroskopisch identifiziert wurde.

So zeigt sich im Massenspektrum, daß das Molekülion $\text{CH}_3\text{COND}_2^+$ ($m/e = 61$) und das Folgeion COND_2^+ ($m/e = 46$) um zwei Masseeinheiten höher liegen als die entsprechenden Ionen des CH_3CONH_2 . Dagegen treten sowohl beim CH_3CONH_2 als auch beim CH_3COND_2 die charakteristischen Ionen CH_3CO^+ und CH_2CO^+ bei $m/e = 43$ und $m/e = 42$ auf. Im IR-Spektrum sind die charakteristischen $\nu(\text{N-D})$ -Frequenzen bei 2545 und 2375 cm^{-1} zu beobachten.

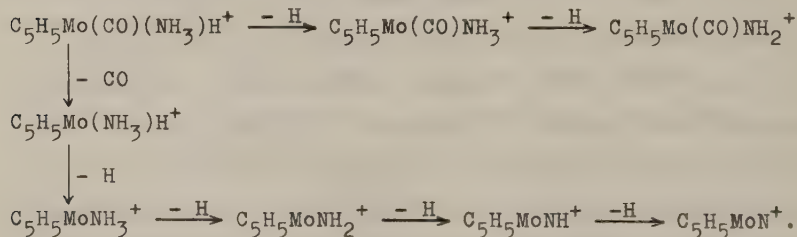
Massenspektren von $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_2(\text{NH}_3)\text{H}$ und
 $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{H}$

Eine einwandfreie Zuordnung der Zerfallsreaktionen von $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_2(\text{NH}_3)\text{H}$ im Massenspektrometer ist wegen fehlen-
 der metastabiler Übergänge nicht möglich. Es darf jedoch
 als gesichert angesehen werden, daß aus dem Molekülion pri-
 mär CO, NH_3 und H abgespalten werden:



Der weitere Zerfall der dabei entstehenden Fragmente führt
 über zahlreiche Zwischenstufen zu den Ionen $\text{C}_5\text{H}_5\text{MoH}^+$ und
 $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}^+$ (Tab. 9).

Ausgehend vom $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)(NH}_3\text{)H}^+$ sind insbesondere die
 H-Abspaltungen aus dem NH_3 -Liganden bemerkenswert:



Der Abbau der über zahlreiche Zwischenstufen entstehenden
 Ionen $\text{C}_5\text{H}_5\text{MoH}^+$ und $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}^+$ erfolgt bevorzugt unter Abspal-
 tung von C_2 - und C_3 -Einheiten aus dem C_5H_5 -Liganden (Tab. 9).

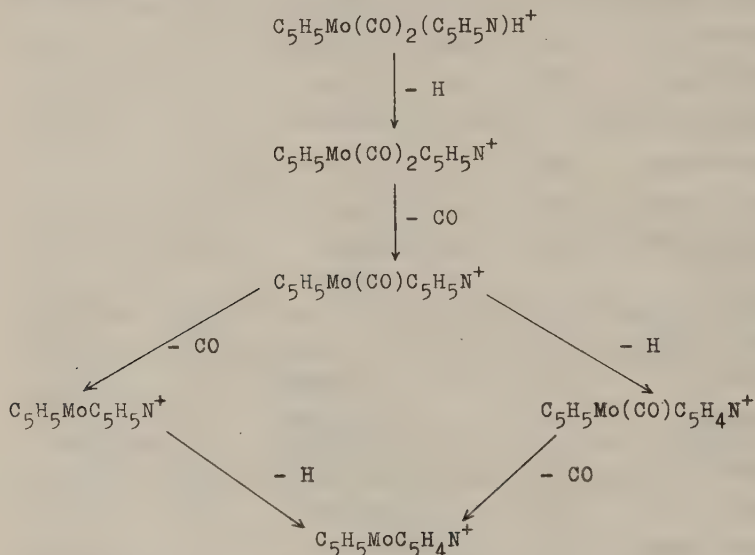
Tab. 9: Massenspektrum von $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_2(\text{NH}_3)\text{H}$

(Direkteinlaß: 30°; Ionenquellentemperatur: 140°)

Ion	m/e	rel.Int. %	Ion	m/e	rel.Int. %
$\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_2(\text{NH}_3)\text{H}^+$	239	32	$\text{C}_5\text{H}_5\text{MoH}^+$	166	100
$\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_2\text{NH}_3^+$	238	3,7	$\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}^+$	165	81
$\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_2\text{H}^+$	222	9,7	$\text{C}_3\text{H}_3\text{Mo}^+$	139	40
$\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_2^+$	221	5,6	$\text{C}_3\text{H}_2\text{Mo}^+$	138	28
$\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)(NH}_3\text{)H}^+$	211	21	C_3HMo^+	137	27
$\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)NH}_3^+$	210	16	$\text{C}_2\text{H}_2\text{Mo}^+$	126	4
$\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)NH}_2^+$	209	9,7	C_2HMo^+	125	15
$\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)H}^+$	194	13	CHMo^+	113	17
$\text{C}_5\text{H}_5\text{MoCO}^+$	193	14	CMo^+	112	13
$\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo(NH}_3\text{)H}^+$	183	29	Mo^+	100	54
$\text{C}_5\text{H}_5\text{MoNH}_3^+$	182	19	$\text{C}_5\text{H}_5\text{MoNH}_3^{2+}$	91	15
$\text{C}_5\text{H}_5\text{MoNH}_2^+$	181	88	$\text{C}_5\text{H}_5\text{MoNH}^{2+}$	90	13
$\text{C}_5\text{H}_5\text{MoNH}^+$	180	45	$\text{C}_5\text{H}_5\text{MoH}^{2+}$	83	12
$\text{C}_5\text{H}_5\text{MoN}^+$	179	29	$\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}^{2+}$	82,5	21
Sekundärionen: $(\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo})_2(\text{CO})_n^+$ (n = 0, 1, 2, 3, 4)					

Daß es sich bei den oberhalb des Molekülions registrierten Fragmenten nicht um Verunreinigungen, sondern um Sekundärionen handelt, konnte experimentell durch Messungen bei verschiedenen Einlaßtemperaturen und durch Verändern der Ziehblendenpotentiale nachgewiesen werden.

Das Fragmentierungsverhalten von $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{H}$ im Massenspektrometer unterscheidet sich von dem der analogen NH_3 -Verbindung vor allem dadurch, daß aus dem Molekulation $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{H}^+$ in aufeinanderfolgenden bzw. miteinander konkurrierenden Reaktionen nur H und CO abgespalten werden:



Infolge der im Vergleich zu NH_3 besseren Donoreigenschaften beginnt der Abbau des Pyridinringes erst bei den CO-freien Fragmenten $\text{C}_5\text{H}_5\text{MoC}_5\text{H}_5\text{N}^+$ und $\text{C}_5\text{H}_5\text{MoC}_5\text{H}_4\text{N}^+$, wobei in aufeinanderfolgenden Schritten vorwiegend C_2H_2^- , HCN - und CN -Fragmente eliminiert werden können (Tab. 10).

Tab. 10: Massenspektrum von $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{H}$

(Direkteinlaß: 17° ; Ionenquellentemperatur: 164°)

Ion	m/e	rel.Int. %	Ion	m/e	rel.Int. %	
$\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{H}^+$	301	37	$\text{C}_5\text{H}_5\text{MoC}_2\text{H}_2^+$	191	25	
$\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}^+$	300	4	$\text{C}_5\text{H}_5\text{MoC}_2\text{H}^+$	190	9	
$\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})\text{C}_5\text{H}_5\text{N}^+$	272	7	$\text{C}_5\text{H}_5\text{MoH}^+$	166	22	
$\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})\text{C}_5\text{H}_4\text{N}^+$	271	34	$\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}^+$	165	32	
$\text{C}_5\text{H}_5\text{MoC}_5\text{H}_5\text{N}^+$	244	32	$\text{C}_3\text{H}_3\text{Mo}^+$	139	11	
$\text{C}_5\text{H}_5\text{MoC}_5\text{H}_4\text{N}^+$	243	100	$\text{C}_3\text{H}_2\text{Mo}^+$	138	5,4	
$\text{C}_5\text{H}_5\text{MoC}_4\text{H}_4\text{CN}^+$			C_3HMo^+	137	3,5	
$\text{C}_5\text{H}_5\text{MoC}_3\text{H}_3\text{N}^+$	218	10	CHMo^+	113	2,3	
$\text{C}_5\text{H}_5\text{MoC}_3\text{H}_2\text{N}^+$	217	19	CMo^+	112	1,9	
$\text{C}_5\text{H}_5\text{MoC}_4\text{H}_4^+$			Mo^+	100	10	
$\text{C}_5\text{H}_5\text{MoC}_3\text{HN}^+$	216	32				
$\text{C}_5\text{H}_5\text{MoC}_4\text{H}_3^+$						
$\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})\text{C}_5\text{H}_4\text{N}^{2+}$	135,5	4,7	<u>Sekundärionen:</u> $(\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo})_2(\text{CO})_n^+$ $n = 0, 1, 2, 3, 4;$ $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}^+$			
$\text{C}_5\text{H}_5\text{MoC}_5\text{H}_5\text{N}^{2+}$	122	16				
$\text{C}_5\text{H}_5\text{MoC}_5\text{H}_4\text{N}^{2+}$	121,5	26				
$\text{C}_5\text{H}_5\text{MoC}_4\text{H}_4\text{CN}^{2+}$						
$\text{C}_5\text{H}_5\text{MoC}_3\text{H}_3\text{N}^{2+}$	109	3,5				
$\text{C}_5\text{H}_5\text{MoC}_3\text{H}_2\text{N}^{2+}$	108,5	10				
$\text{C}_5\text{H}_5\text{MoC}_4\text{H}_4^{2+}$						
$\text{C}_5\text{H}_5\text{MoC}_3\text{HN}^{2+}$	108	5,7				
$\text{C}_5\text{H}_5\text{MoC}_4\text{H}_3^{2+}$						
$\text{C}_5\text{H}_5\text{MoC}_2\text{H}_2^{2+}$	95,5	2,2				
$\text{C}_5\text{H}_5\text{MoC}_2\text{H}^{2+}$	95	1,5				

IR-Spektren von $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_2(\text{NH}_3)\text{H}$, $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_2(\text{ND}_3)\text{D}$
und $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{H}$

Die IR-Spektren der in THF gelösten Verbindungen $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_2(\text{NH}_3)\text{H}$, $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_2(\text{ND}_3)\text{D}$ und $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{H}$ zeigen jeweils zwei $\nu(\text{CO})$ -Banden, wie sie für Dicarbonyl-verbindungen typisch sind. Bemerkenswerterweise tritt die kurzwellige $\nu(\text{CO})$ -Absorption mit jeweils geringerer Intensität als die längerwellige auf. Wie bereits bei den anderen Dicarbonyl-molybdän-Verbindungen des Typs $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_2\text{LX}$ (L, X = einzähniger Ligand) dargelegt wurde (S. 14), deutet dieses Intensitätsverhältnis auf das überwiegende Vorhandensein der trans-Form hin ($I_a/I_s \sim 3/2$). Da die $\nu(\text{CO})$ -Frequenzen des cis- und trans-Isomeren vermutlich sehr eng beieinanderliegen, können aus den IR-Lösungsspektren keine Aussagen über eine genaue Isomerenverteilung bzw. über die Winkel 2θ in den beiden Isomeren gemacht werden.

Dies zeigt nochmals deutlich den Einfluß des π -Akzeptorvermögens der Liganden in den Verbindungen $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_2\text{LX}$. So konnte beim $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_2(\text{PPh}_3)\text{NCO}$ noch ein Frequenzunterschied (ca. 20 cm^{-1}) der $\nu(\text{CO})$ -Banden von cis- und trans-Produkt beobachtet werden (S. 37). In den Hydridoammin- bzw. -pyridin-Komplexen ist dies infolge des schwächeren π -Akzeptorcharakters jedoch nicht möglich.

Im THF-Lösungsspektrum von $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_2(\text{NH}_3)\text{H}$ beobachtet man bei 1730 cm^{-1} eine mittelstarke Absorption, die der Mo-H-Bindung zuzuordnen ist. Dies konnte durch die Darstellung der entsprechenden deuterierten Verbindung eindeutig bewiesen werden. Im THF-Lösungsspektrum von $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}$

$(\text{CO})_2(\text{ND}_3)\text{D}$ zeigt sich nämlich keine Absorption in diesem Frequenzbereich (Abb. 3), während im Festkörperspektrum bei 1308 cm^{-1} eine neue schwache Bande auftritt. Auf Grund des Frequenzverhältnisses von $\nu(\text{M-H})$ - zu $\nu(\text{M-D})$ -Schwingungen kann diese Absorption der $\nu(\text{Mo-D})$ -Valenzschwingung zugeordnet werden.

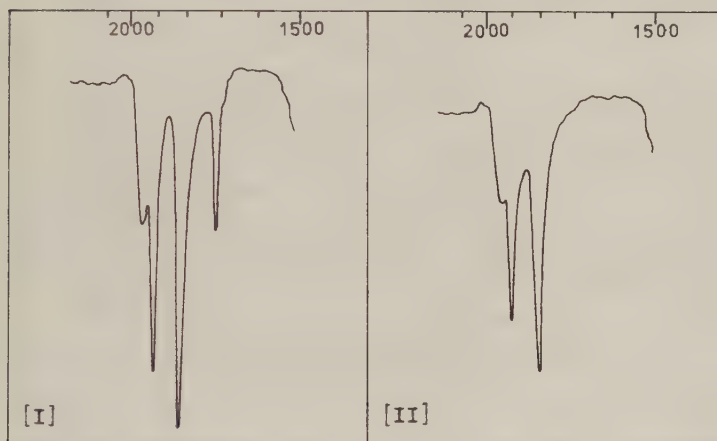


Abb. 3: IR-Spektrum von $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{NH}_3)\text{H}$ [I] und $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{ND}_3)\text{D}$ [II] (Lsg./THF; 2100 - 1500 cm^{-1} ; Perkin-Elmer 137 Spektralphotometer)

Im Falle des $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{H}$ kann weder im Festkörper- noch im Lösungsspektrum der Verbindung eine $\nu(\text{Mo-H})$ -Valenzschwingung beobachtet werden.

In den Festkörperspektren der drei Verbindungen beobachtet man weiterhin noch die für die Liganden NH_3 , ND_3 und $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ typischen Valenz- und Deformationsschwingungen, die in Tab. 11 angegeben sind.

Tab. 11: Charakteristische Absorptionen von $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_2$
 $(\text{NH}_3)\text{H}$, $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_2(\text{ND}_3)\text{D}$ und $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_2$
 $(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{H}$ im kurzwelligen IR-Bereich (cm^{-1})

Verbindung	Phase		Zuordnung
	fest/KBr	Lsg./THF	
$\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_2(\text{NH}_3)\text{H}$	3378 s-m 3300 s 1922 Sch] 1909 st] 1826 st 1791 sst, b 1606 s 1245 m] 1230 Sch]	1925 m 1835 st 1730 m	} $\nu(\text{NH})$ } $\nu(\text{CO})$ } $\nu(\text{MoH})$ } $\delta_{\text{as}}(\text{NH}_3)$ } $\delta_{\text{s}}(\text{NH}_3)$
$\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_2(\text{ND}_3)\text{D}$	2520 s 2402 s 1921 m-st 1906 m-st 1822 st 1777 sst 1308 s 960 s	1925 m-st 1835 sst	} $\nu(\text{ND})$ } $\nu(\text{CO})$ } $\nu(\text{MoD})$ } $\delta(\text{ND}_3)$
$\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{H}$	1918 st 1811 sst, b 1603 s-m 1482 s-m 1443 m	1933 st 1846 sst	} $\nu(\text{CO})$ } Ring-Valenz-Schwingungen

Es sei noch vermerkt, daß die Festkörperspektren von $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_2(\text{NH}_3)\text{H}$ und $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_2(\text{ND}_3)\text{D}$ jeweils vier $\nu(\text{CO})$ -Banden zeigen, deren Auftreten durch Kristalleffekte erklärt werden kann und sicher nicht auf das Isomerengemisch zurückzuführen ist.

$^1\text{H-NMR-Spektren von } \pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_2(\text{NH}_3)\text{H}, \pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_2(\text{ND}_3)\text{D und } \pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{H}$

Da aus den IR-Spektren von $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_2(\text{NH}_3)\text{H}$, $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_2(\text{ND}_3)\text{D}$ und $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{H}$ keine Entscheidung darüber möglich ist, ob es sich um reine trans-Produkte oder cis-trans-Isomerengemische handelt, war die Aufnahme der $^1\text{H-NMR-Spektren}$ dieser drei Verbindungen von ausschlaggebender Bedeutung.

Tatsächlich zeigen sich bei allen drei Verbindungen neben dem zu erwartenden Singulett der $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{-Protonen}$ bei $\tau \sim 5$ ppm noch ein weiteres zu tieferem Feld verschobenes Singulett bei $\tau \sim 4,5$ ppm (Tab. 12). Dieses Signal kann nur durch das Vorhandensein des jeweiligen cis-Isomeren erklärt werden. Diese Zuordnung erscheint deshalb gerechtfertigt, da auf Grund der IR-Spektren überwiegend bzw. ausschließlich das trans-Produkt vorliegt. Desweiteren wurde diese Zuordnung auch von anderen Autoren für Verbindungen dieses Typs gefunden^{25,27,48,49}). Die Komplexe $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_2(\text{NH}_3)\text{H}$, $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_2(\text{ND}_3)\text{D}$ und $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{H}$ liegen somit als cis-trans-Isomerengemische vor, wobei das trans-Produkt jeweils überwiegt. Nur im Falle des $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_2(\text{NH}_3)\text{H}$ wurde das reine trans-Produkt isoliert und $^1\text{H-NMR-spektroskopisch}$ nachgewiesen.

Die $^1\text{H-NMR-Spektren}$ von $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_2(\text{NH}_3)\text{H}$ und $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{H}$ zeigen darüberhinaus jeweils die chemischen Verschiebungen, die für die Liganden NH_3 und $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ charakteristisch sind. So findet man für die NH-Protonen ein

Tab. 12: Protonenresonanzen von $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_2(\text{NH}_3)\text{H}$,
 $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_2(\text{ND}_3)\text{D}$ und $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{H}$
in τ -Werten

Verbindung	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$			$\pi\text{-C}_5\text{H}_5$		NH_3	MoH
	αH	βH	γH	cis	trans		
x) $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_2(\text{NH}_3)\text{H}$							
trans-Isomeres	---	---	---	---	4,98	7,60	14,70
cis-trans-Gem.	---	---	---	4,60	4,95	7,61	14,80
xx) $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_2(\text{ND}_3)\text{D}$							
cis-trans-Gem.	---	---	---	4,63	5,00	---	---
xx) $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{H}$							
cis-trans-Gem.	1,00	2,65	2,10	4,66	4,90	---	14,45

x). $\text{D}_8\text{-THF}$; xx) $\text{D}_6\text{-Aceton}$;

relativ breites Signal bei $\tau = 7,6$ ppm und für die magnetisch nicht äquivalenten Protonen des $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ drei Signalgruppen bei $\tau = 1,00$, 2,65 und 2,10 ppm (Abb. 4).

Die chemische Verschiebung von $\tau \sim 15$ ppm für den Hydridwasserstoff der beiden Verbindungen $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_2(\text{NH}_3)\text{H}$ und $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{H}$ stimmt mit den Literaturwerten für ähnliche Hydridokomplexe des Molybdäns gut überein ^{26,30,31}).

Damit sind die beiden Verbindungen eindeutig als π -Cyclopentadienyl-molybdän-hydrido-ammin- bzw. -pyridin-Komplexe charakterisiert.

Erwartungsgemäß zeigt das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_2(\text{ND}_3)\text{D}$ nur Resonanzen der $\pi\text{-C}_5\text{H}_5$ -Protonen.

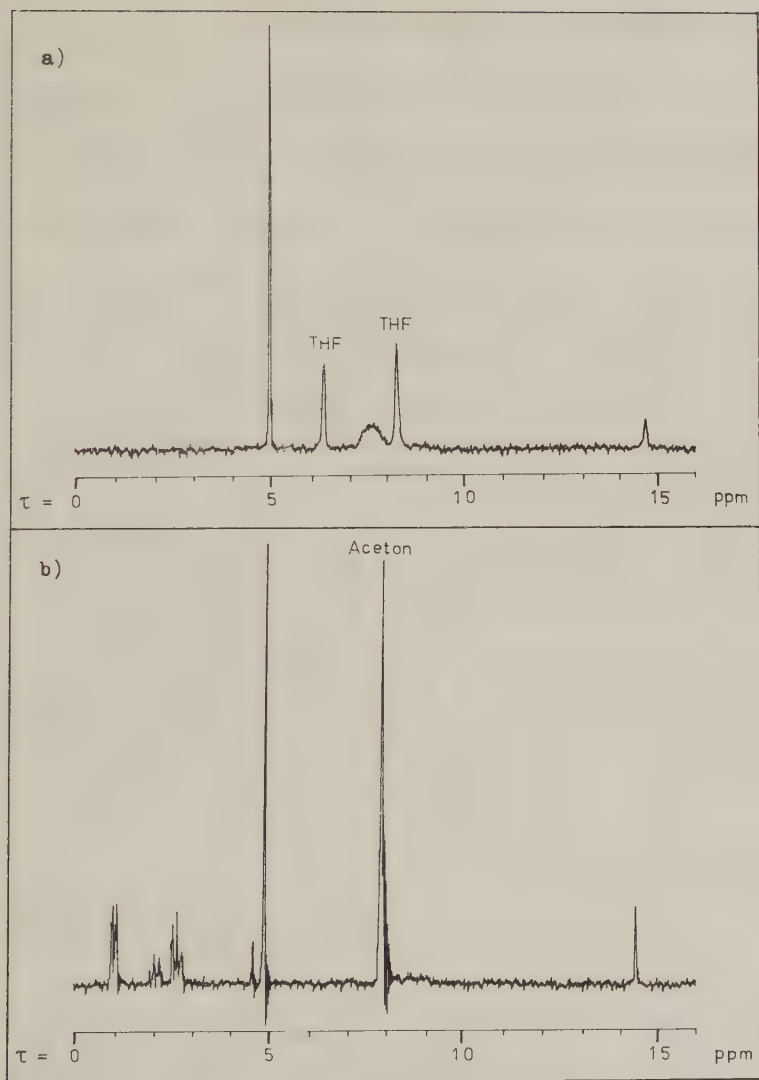


Abb. 4: ^1H -NMR-Spektren von

a) $\text{trans-}\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_2(\text{NH}_3)\text{H}$ ($\text{D}_8\text{-THF}$) und

b) $\text{cis-trans-}\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{H}$ ($\text{D}_6\text{-Aceton}$)

2. Darstellung von $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})(\text{NH}_3)\text{COCH}_3$

Das Reaktionsverhalten von $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{CH}_3$ und $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CH}_3$ gegenüber nucleophilen Agentien, wie CO, Phosphinen und dem CN^- -Anion, ist grundsätzlich identisch, da in beiden Fällen unter Addition des betreffenden Liganden die entsprechenden Acetylverbindungen gebildet werden. Bemerkenswerterweise ist bei solchen Umsetzungen die Reaktivität des $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CH}_3$ jedoch merklich geringer. Desweiteren zeichnen sich die hierbei entstehenden Acetyl-eisen-Komplexe gegenüber den analogen Molybdänverbindungen durch größere Stabilität aus (59,47,51,48).

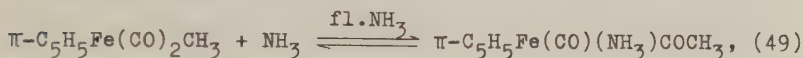
Mit diesen Ergebnissen steht das Verhalten von kationischen Komplexen des Molybdäns und Eisens gegenüber flüssigem NH_3 und die Beständigkeit der dabei gebildeten Carbamoylverbindungen in guter Übereinstimmung. So ist das $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]^+$ -Kation im Ammonosystem wesentlich reaktionsfähiger als der analoge Eisenkomplex $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{PPh}_3]^+$, während sich $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)\text{CONH}_2$ im Gegensatz zum $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{CONH}_2$ bei erhöhter Temperatur als instabil erweist (10).

Das unterschiedliche Reaktionsverhalten der beiden Molybdän- und Eisenkomplexe dürfte wohl auf die größere π -Bindungstendenz des Eisens zurückzuführen sein.

Wie bereits früher dargelegt (S. 46 - 49), wurde bei der Umsetzung von $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{CH}_3$ mit flüssigem NH_3 , die zur Bildung von $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{NH}_3)\text{H}$ und CH_3CONH_2 führt, der

59) T.H.Coffield, J.Kozikowski und R.D.Closson, Spec.Publ. 13, The Chemical Society, London, 1959, S. 126.

Acetylkomplex $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{NH}_3)\text{COCH}_3$ als nicht isolierbare Zwischenstufe postuliert. Deshalb sollte bei der Umsetzung von $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CH}_3$ mit flüssigem NH_3 eine Isolierung der Acetylverbindung $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})(\text{NH}_3)\text{COCH}_3$ gemäß,



zu erwarten sein, was durch entsprechenden Versuche bei $50 - 60^\circ$ und einer Reaktionsdauer von 2 - 5 Tagen bestätigt werden konnte.

$\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})(\text{NH}_3)\text{COCH}_3$ ist in flüssigem NH_3 mit rotbrauner Farbe gut löslich und kann deshalb bei -60° von der schlecht löslichen Ausgangsverbindung $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CH}_3$ abgetrennt werden. Der noch nicht bekannte Acetylkomplex $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})(\text{NH}_3)\text{COCH}_3$ läßt sich analytisch und spektroskopisch eindeutig charakterisieren.

Die Gleichgewichtseinstellung zwischen $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CH}_3$ und $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})(\text{NH}_3)\text{COCH}_3$ wird weder durch Verlängerung der Reaktionszeit noch durch Temperaturerhöhung wesentlich beeinflußt. Vielmehr erfolgt bereits bei $70 - 80^\circ$ eine teilweise Zersetzung der Acetylverbindung in flüssigem NH_3 , während eine Weiterreaktion zu $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})(\text{NH}_3)\text{H}$ und CH_3CONH_2 nicht zu beobachten ist.

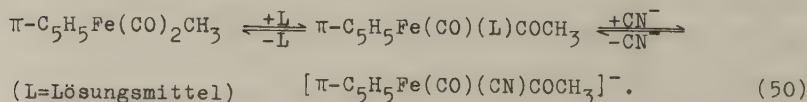
Dies ist verständlich, da die Acetylgruppierung des $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})(\text{NH}_3)\text{COCH}_3$ auf Grund der größeren Rückbindungstendenz des Eisens vorwiegend durch die Resonanzstruktur $\text{Fe}=\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{CH}_3$ beschrieben werden kann. Infolgedessen ist das Keto-C-Atom weniger positiviert und erschwert dadurch den nucleophilen Angriff eines NH_3 -Moleküls. Die tiefe Lage der $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Frequenz bei 1560 cm^{-1} bestätigt diese Annahme.

Bei den analogen Verbindungen $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{COCH}_3$ und $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{COCH}_3$ treten die $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Banden nämlich bei 1655 und 1598 cm^{-1} auf 1,51).

Somit kann es als gesichert gelten, daß die Bildung des $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{NH}_3)\text{H}$ aus $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{CH}_3$ im Ammonosystem über die Acetylverbindung $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{NH}_3)\text{COCH}_3$ als nicht isolierbare Zwischenstufe verläuft.

Die Isolierung des $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})(\text{NH}_3)\text{COCH}_3$ widerlegt die von Bibler und Wojcicki ⁵¹⁾ vertretene Ansicht, daß $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CH}_3$ mit Liganden, die ein schwächeres π -Akzeptorvermögen als Phosphine oder Phosphite besitzen, keine "CO-Insertionsreaktionen" eingeht. Allerdings führt die Umsetzung von $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CH}_3$ mit flüssigem NH_3 nur zu einem Gleichgewicht zwischen der Ausgangsverbindung und dem Acetylkomplex, der sich im übrigen bereits oberhalb 0° teilweise zersetzt.

"CO-Insertionsreaktionen" sind zweifelsohne stark von der Art des Lösungsmittels abhängig. So setzt sich $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CH}_3$ mit PPh_3 in siedendem Cyclohexan nicht und in Diäthyläther nur teilweise um, während in siedendem THF die Reaktion nach 48 Stunden beendet ist ⁵¹⁾. Diese Beobachtung und kinetische Untersuchungen veranlaßte verschiedene Autoren ^{50,51,60)} die Bildung von Acetylkomplexen entsprechend dem folgenden Gleichgewicht über ein lösungsmittelsubstituiertes Zwischenprodukt zu formulieren, z.B. ⁴⁸⁾:



60) K.W.Barnett und P.M.Treichel, Inorg.Chem. 6, 294 (1967).

Mit der Darstellung von $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})(\text{NH}_3)\text{COCH}_3$ ist es erstmalig gelungen, einen lösungsmittelsubstituierten Acetylkomplex des Eisens zugänglich zu machen. Durch Zugabe von geeigneten Liganden sollte dann im Ammonosystem eine Substitution des NH_3 zu beobachten sein. Inwieweit sich aber das flüssige NH_3 als günstiges Solvens für "CO-Insertionsreaktionen" erweist, muß weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.

Vor kurzem ist es gelungen, den ersten lösungsmittelsubstituierten Acetylkomplex des Typs $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})(\text{DMSO})\text{COR}$ (R = Cyclohexyl oder Cyclohexylmethyl) spektroskopisch nachzuweisen. Durch Zugabe von PPh_3 zur Reaktionslösung erhält man dann den PPh_3 -substituierten Komplex $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{COR}$ ⁶¹⁾.

Massenspektrum von $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})(\text{NH}_3)\text{COCH}_3$

Der massenspektrometrische Zerfall von $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})(\text{NH}_3)\text{COCH}_3$ ist vor allem dadurch charakterisiert, daß fast alle Abbaureaktionen von ihren entsprechenden metastabilen Übergängen begleitet werden (Tab. 13), wodurch eine nahezu zweifelsfreie Interpretation der Fragmentierungsreaktionen möglich ist (S. 69).

Bevor die Cyclopentadienylgruppe fragmentiert, werden zuerst die Liganden CO , NH_3 und $-\text{COCH}_3$ abgespalten, wobei allerdings die $-\text{COCH}_3$ -Gruppe unter stufenweiser Eliminierung von CO bzw. CH_3 zerfällt. Hierbei kann auch eine Wan-

⁶¹⁾ K.Nicholas, S.Raghu und M.Rosenblum, J.organometal. Chem. 78, 133 (1974).

derung der Methylgruppe an den Cyclopentadienylring eintreten, der sich eine Ringerweiterung zum entsprechenden Cyclohexadienfragment ($C_6H_8FeCO^+$ bzw. $C_6H_8Fe^+$) anschließt. Diese Ionen stabilisieren sich unter H_2 -Abspaltung zu $C_6H_6FeCO^+$ bzw. $C_6H_6Fe^+$, was auch beim Zerfall von $\pi-C_5H_5Fe(CO)_2COCH_3$ beschrieben wird ³²⁾. Im Vergleich zu den π -Cyclopentadienyl-molybdän-Komplexen ist die Teilfragmentierung der C_5H_5 -Gruppe unter Ringverengung bei den entsprechenden Eisenverbindungen von untergeordneter Bedeutung; sie wird bevorzugt als Ganzes abgespalten.

Tab. 13: Massenspektrum von $\pi-C_5H_5Fe(CO)(NH_3)COCH_3$
(Direkteinlaß: 33° ; Ionenquellentemperatur: 154°)

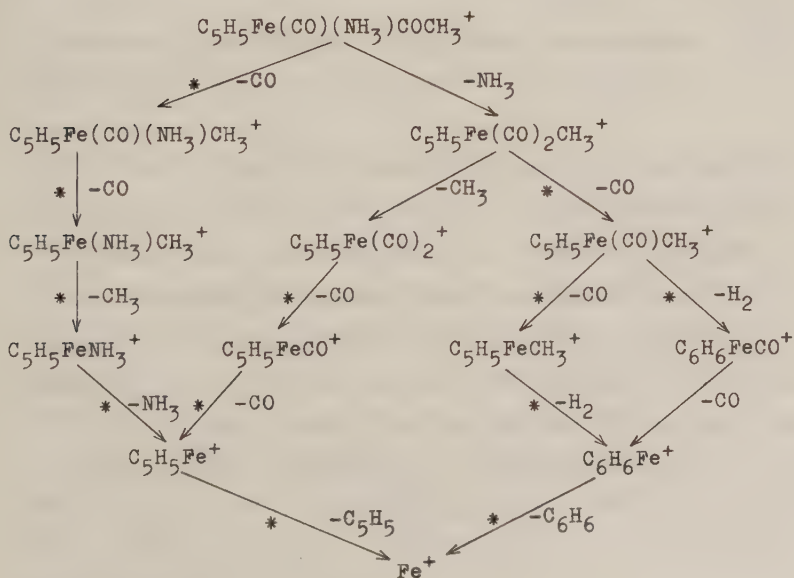
Ion	m/e rel.Int. %		Ion	m/e rel.Int. %	
$C_5H_5Fe(CO)(NH_3)COCH_3^+$	209	4,0	$C_3H_3Fe^+$	95	16
$C_5H_5Fe(CO)_2CH_3^+$	192	22	$C_3H_2Fe^+$	94	8,6
$C_5H_5Fe(CO)(NH_3)CH_3^+$	181	4,3	C_3HFe^+	93	3,4
$C_5H_5Fe(CO)_2^+$	177	5,7	$FeCO^+$	84	2,8
$C_5H_5Fe(CO)CH_3^+$	164	37	$C_2H_2Fe^+$	82	3,4
$C_6H_8FeCO^+$			C_2HFe^+	81	8,6
$C_6H_6FeCO^+$	162	2,8	$FeNH_3^+$	73	2,3
$C_5H_5Fe(NH_3)CH_3^+$	153	6,9	$FeCH_3^+$	71	7,4
$C_5H_5FeCO^+$	149	13	$FeCH_2^+$	70	2,8
$C_5H_5FeNH_3^+$	138	15	$FeCH^+$	69	1,7
$C_5H_5FeCH_3^+$, $C_6H_8Fe^+$	136	17	FeH^+	57	4,5
$C_6H_6Fe^+$	134	55	Fe^+	56	45
$C_5H_5Fe^+$	121	100	$C_5H_5Fe^{2+}$	60,5	1,7

Tab. 13 (Forts.): Metastabile Ionen im Massenspektrum

von $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe(CO)(NH}_3\text{)COCH}_3$

m*	Zerfallsprozeß	elim. Neutral- fragment	m*	Zerfallsprozeß	elim. Neutral- fragment
160	164 $\xrightarrow{-2}$ 162	H ₂	106,1	138 $\xrightarrow{-17}$ 121	NH ₃
156,8	209 $\xrightarrow{-28}$ 181	CO	98,2	149 $\xrightarrow{-28}$ 121	CO
140	192 $\xrightarrow{-28}$ 164	CO	49,2	94 $\xrightarrow{-26}$ 68	C ₂ H ₂
132	136 $\xrightarrow{-2}$ 134	H ₂	33,4	94 $\xrightarrow{-38}$ 56	C ₃ H ₂
129,3	181 $\xrightarrow{-28}$ 153	CO	33,0	95 $\xrightarrow{-39}$ 56	C ₃ H ₃
125,4	177 $\xrightarrow{-28}$ 149	CO	25,9	121 $\xrightarrow{-65}$ 56	C ₅ H ₅
124,5	153 $\xrightarrow{-15}$ 138	CH ₃	23,4	134 $\xrightarrow{-78}$ 56	C ₆ H ₆
112,8	164 $\xrightarrow{-28}$ 136	CO			

Fragmentierungsschema von $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe(CO)(NH}_3\text{)COCH}_3$



IR-Spektren von $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})(\text{NH}_3)\text{COCH}_3$

Das Festkörperspektrum von $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})(\text{NH}_3)\text{COCH}_3$ kennzeichnet diese Verbindung eindeutig als π -Cyclopentadienyl-acetyl-ammin-monocarbonyl-Komplex (Abb. 5).

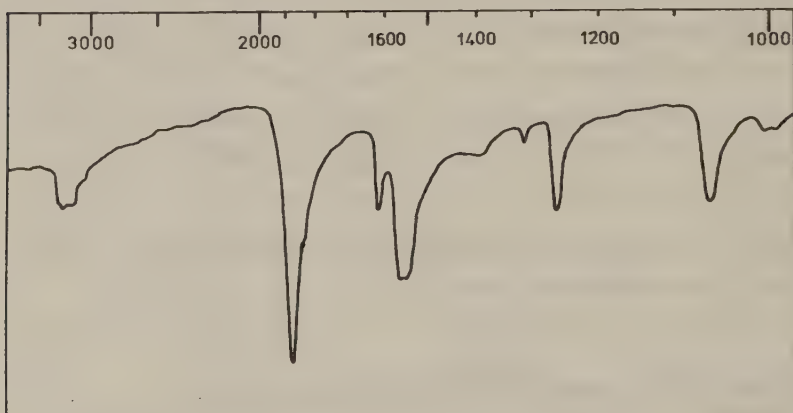


Abb. 5: IR-Spektrum von $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})(\text{NH}_3)\text{COCH}_3$ (fest/KBr; 4000-1000 cm^{-1} ; Perkin-Elmer 137 Spektralphotometer)

So beobachtet man eine $\nu(\text{CO})$ -Absorption bei 1895 cm^{-1} ; die beiden schwachen Banden im Bereich endständiger CO-Gruppen bei 2003 und 1853 cm^{-1} sind vermutlich auf Zersetzung zurückzuführen. Im Methanol-Lösungsspektrum beobachtet man diese Banden nicht (Tab. 14). Darüberhinaus konnte in weniger polaren Lösungsmitteln wie THF und Benzol die Umkehrung der Bildungsreaktion nachgewiesen werden. Vermutlich hat hier das polare Methanol infolge H-Brückenbindungen zur -COCH_3 -Gruppe stabilisierende Wirkung.

Tab. 14: Charakteristische Absorptionen von $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe(CO)}$
(NH_3) COCH_3 im kurzwelligen IR-Bereich (cm^{-1})

Phase		Zuordnung
fest/KBr	Lsg./ CH_3OH	
3360 s		] $\nu(\text{NH})$
3320 s		
3200 s		
2003 ss		] $\nu(\text{CO})$
1895 sst,b]	1928 st	
1853 s-m,Sch]		
1630 m	x) 1640 m	$\delta_{\text{as}}(\text{NH}_3)$
1578 m-st]	x) 1560 m-st	$\nu(\text{C=O})$
1562 m-st]		
1420 s		[$\nu(\text{CC})$ $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
1328 s		$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$
1275 m		$\delta_{\text{s}}(\text{NH}_3)$
1070 m		
921 m		$\rho(\text{NH}_3)$

x) Lsg./ CD_3OD

Für die $\nu(\text{C=O})$ -Valenzschwingungen der Acetylgruppe beobachtet man im Festkörperspektrum zwei Banden gleicher Intensität bei 1578 und 1562 cm^{-1} . Dies kann durch Kristalleffekte erklärt werden, da einmal durch die Aufnahme des IR-Spektrums der in CD_3OD gelösten Substanz gezeigt werden konnte, daß in Lösung erwartungsgemäß nur eine scharfe Absorption beobachtet wird, zum anderen von Kruck und Mitarbeitern ⁴⁸⁾ bei ähnlich strukturierten anionischen Acetyl-carbonyl-Komplexen des Eisens ebenfalls von zwei $\nu(\text{C=O})$ -Banden zwischen 1570 und 1555 cm^{-1} im Festkörperspektrum berichtet wurde.

Neben den charakteristischen Banden der $\nu(\text{CO})$ - und $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Valenzschwingungen zeigen sich im Festkörperspektrum des $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})(\text{NH}_3)\text{COCH}_3$ die $\nu(\text{NH})$ -Valenz- und $\delta(\text{NH}_3)$ -Deformationsschwingungen des Amminliganden. Die scharfe Absorption bei 1328 cm^{-1} ist zweifelsohne der symmetrischen Deformationsschwingung der $-\text{CH}_3$ -Gruppe zuzuordnen. Die breite Bande bei 1420 cm^{-1} entspricht der Überlagerung der $\nu(\text{CC})$ -Valenzschwingung des $\pi\text{-C}_5\text{H}_5$ -Ringes mit der asymmetrischen Deformationsschwingung der $-\text{CH}_3$ -Gruppe.

^1H -NMR-Spektren von $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})(\text{NH}_3)\text{COCH}_3$

Das ^1H -NMR-Spektrum von $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})(\text{NH}_3)\text{COCH}_3$ in CD_3OD (Tab. 15) zeigt zwei scharfe Singulettts bei $\tau = 5,50$ und $7,44\text{ ppm}$, die den $\pi\text{-C}_5\text{H}_5$ - bzw. den CH_3 -Protonen der Acetylgruppe zuzuordnen sind und ein breites Signal bei $\tau = 8,79\text{ ppm}$, das den Amminprotonen entspricht.

Wie die ^1H -NMR-Spektren der in C_6D_6 gelösten Verbindung zeigen, tritt sofort Zersetzung des Komplexes ein. Man beobachtet dabei zwei Singulettts für die $\pi\text{-C}_5\text{H}_5$ -Protonen bei $\tau = 6,05$ und $6,10\text{ ppm}$ sowie das Auftreten eines neuen Singulettts bei $\tau = 9,70\text{ ppm}$. Dieses Signal ist vermutlich den Protonen einer direkt ans Metall gebundenen $-\text{CH}_3$ -Gruppe zuzuordnen. So zeigt sich das CH_3 -Signal der Ausgangsverbindung $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CH}_3$ bei $\tau = 9,71\text{ ppm}$ (C_6D_6 ; TMS int.) bzw. bei $\tau = 9,89\text{ ppm}$ (CCl_4 ; TMS int.)³¹⁾. Es kann daher angenommen werden, daß die Zersetzung zumindest teilweise wieder zur Ausgangsverbindung führt.

Auf Grund des breiten NH_3 -Signals ist eine Integration nur begrenzt aussagekräftig. Im Rahmen der Meßgenauigkeit zeigt sich jedoch für das $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})(\text{NH}_3)\text{COCH}_3$ das erwartete Protonenverhältnis von 5 : 3 : 3.

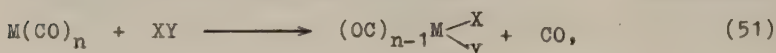
Tab. 15: Protonenresonanzen von $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})(\text{NH}_3)\text{COCH}_3$ und $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CH}_3$ in τ -Werten (TMS int.)

Verbindung	$\pi\text{-C}_5\text{H}_5$	COCH_3	NH_3	Fe-CH_3	Lsg.m.
$\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})(\text{NH}_3)\text{COCH}_3$	5,50	7,44	8,79	----	CD_3OD
	6,05 6,10	7,37	----	9,70	C_6D_6
$\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CH}_3$	6,03	----	----	9,71	C_6D_6
	x) 5,30	----	----	x) 9,89	x) CCl_4

x) A.Davison, J.A.McCleverty und G.Wilkinson ³¹⁾

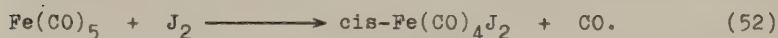
B. REAKTIONSWEISEN VON π -CYCLOPENTADIENYL-METALL-CARBONYL-KOMPLEXEN DES MOLYBDÄNS UND EISENS MIT JODCYAN

Eine der wichtigsten Reaktionen in der Chemie der Metallcarbonyle zur Erhöhung der Koordinationszahl des Zentralatoms ist die oxydative Eliminierung. Allgemein versteht man darunter die Abspaltung einer CO-Gruppe aus einem Carbonylkomplex durch zwei univalente Liganden ⁶²⁾,



wobei die Koordinationszahl des Metalls um eine und die formale Oxydationsstufe um zwei Einheiten zunehmen.

Als Oxydationsmittel finden besonders Halogene Verwendung. Eines der frühesten Beispiele solcher Reaktionen ist die Umsetzung von $Fe(CO)_5$ mit J_2 ⁶³⁾:



Stiddard und Mitarbeiter ^{64,65)} konnten diesen Reaktionstyp auch auf substituierte Metallcarbonyle der VI. Nebengruppe übertragen. So erhält man bei der Umsetzung von $Mo(CO)_4diars$ ($diars = o-C_6H_4[As(CH_3)_2]_2$) mit Halogenen neue siebenfach-koordinierte Komplexe des Molybdäns:



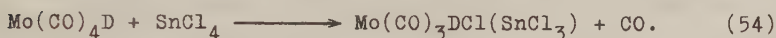
62) J.Lewis und S.B.Wild, J.chem.Soc. [London] (A) 1966, 69.

63) W.Hieber und G.Bader, Ber.dtsch.chem.Ges. 61, 1717 (1928).

64) H.L.Nigam, R.S.Nyholm und M.H.B.Stiddard, J.chem.Soc. [London] 1960, 1806.

65) J.Lewis, R.S.Nyholm, C.S.Pande und M.H.B.Stiddard, J.chem.Soc. [London] 1963, 3600.

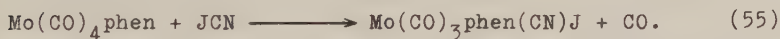
Von besonderem Interesse sind weiterhin Komplexe des Typs $M(\text{CO})_3\text{DX}(\text{M}'\text{X}_3)$ ($M = \text{Mo}, \text{W}$; $D = \text{phen}$ [1,10-Phenanthrolin], bipy [2,2'-Bipyridyl]; $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$; $\text{M}' = \text{Ge}, \text{Sn}$), die von Kummer und Graham⁶⁶⁾ durch Umsetzung von $M(\text{CO})_4D$ mit $\text{M}'\text{X}_4$ erhalten wurden und in denen eine $M\text{-M}'$ -Bindung zwischen Metallen der VI. Nebengruppe und den Elementen der IV. Hauptgruppe vorliegt:



Wie Behrens und Topf⁶⁷⁾ zeigen konnten, erhält man die gleichen Verbindungen auch bei der Reaktion von $[\text{Mo}(\text{CO})_3D]_2$ ($D = \text{phen}, \text{bipy}$) mit SnCl_4 . Die Umsetzungen verlaufen ohne CO-Eliminierung, da man von koordinativ ungesättigten Komplexen ausgeht.

Die aufgeführten Beispiele zeigen, daß durch Variation des Oxydationsmittels neue gemischte Typen von Metallcarbonylen zugänglich gemacht werden können.

Insbesondere hat sich Jodcyan auf Grund seiner stark oxydierenden Eigenschaften für die Darstellung von Halogeno-cyano-Komplexen als geeignet erwiesen. So erhielten Memering und Dobson⁶⁸⁾ durch Umsetzung von $M(\text{CO})_4D$ mit JCN siebenfach-koordinierte Verbindungen des Typs $M(\text{CO})_3D(\text{CN})J$ ($D = \text{phen}, \text{bipy}$; $M = \text{Mo}, \text{W}$):

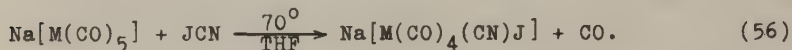


66) R.Kummer und W.A.G.Graham, Inorg.Chem. 7, 310 (1968).

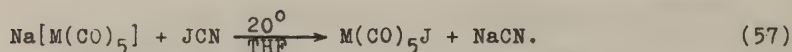
67) W.Topf, Dissert. Universität Erlangen-Nürnberg 1973.

68) M.N.Memering und G.R.Dobson, J.inorg.nucl.Chem. 35, 665 (1973).

Neuerdings konnten Behrens, Ranly und Lindner ⁶⁹⁾ zeigen, daß bei der Reaktion der Pentacarbonylmetallate $\text{Na}[\text{M}(\text{CO})_5]$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$) mit JCN bei 70° die entsprechenden Jodo-cyanocarbonylmetallate gebildet werden:

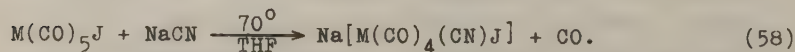


Grundsätzlich verschieden ist das Reaktionsverhalten dieser Anionen gegenüber JCN bei Raumtemperatur. Hierbei werden nämlich die kovalenten Jodo-pentacarbonyl-Komplexe $\text{M}(\text{CO})_5\text{J}$ erhalten:



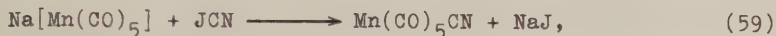
Wie bei der oxydativen Eliminierung wird auch hier die formale Oxydationsstufe des Metalls um zwei Einheiten erhöht. Nachdem aber keine CO-Abspaltung erfolgt, kann die bei der Oxydation des Metalls formal entstehende Koordinationslücke nur durch einen neueintretenden Liganden besetzt werden. Verwendet man bei derartigen Oxydationsreaktionen einfach negativ geladene Anionen, so werden kovalente Verbindungen erhalten, während bei den oxydativen Eliminierungsreaktionen die Ladung des Ausgangs- und Endproduktes gleich bleibt (Gl. 55 und 56).

Das unterschiedliche Reaktionsverhalten der Carbonylmetallate $\text{Na}[\text{M}(\text{CO})_5]$ bei 20 und 70° wurde dahingehend gedeutet, daß das primär gebildete $\text{M}(\text{CO})_5\text{J}$ mit dem gleichzeitig entstehenden NaCN weiterreagiert ⁶⁹⁾:



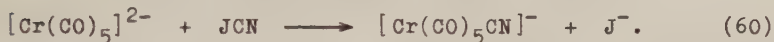
69) H.Behrens, H.-J.Ranly und E.Lindner, Z.anorg.allg.Chem. 409, 299 (1974).

Schon früher hatten Chiswell und Venanzi ⁷⁰⁾ über die Umsetzung von $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$ mit JCN in THF im Sinne der Gleichung,

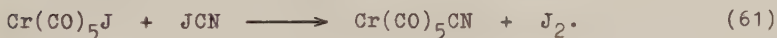


berichtet. Dieser Reaktionsablauf konnte jedoch von den oben genannten Autoren ⁶⁹⁾ nicht bestätigt werden.

Dagegen führt die Oxydation des Pentacarbonylchromat(-II)-Anions mit JCN nach früheren Versuchen von Behrens und Köhler ⁷¹⁾ eindeutig zur Bildung von Cyano-pentacarbonylchromat(0):



Bringt man JCN mit Jodo-carbonyl-Komplexen zur Umsetzung, so entstehen im Sinne einer Symproportionierungsreaktion unter Jodabscheidung ebenfalls Cyanoverbindungen. Die Oxydationsstufe des Metalls bleibt dabei unverändert. So erhielten Behrens und Herrmann ⁷²⁾ bei der Umsetzung von $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{J}$ mit JCN den kovalenten Cyanokomplex $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CN}$:



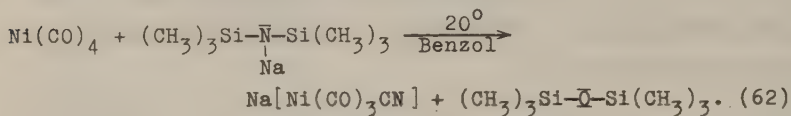
70) B.Chiswell und L.M.Venanzi, J.chem.Soc. [London](A) 1966, 417.

71) H.Behrens und J.Köhler, Z.Naturforsch. 14b, 463 (1959).

72) H.Behrens und D.Herrmann, Z.Naturforsch. 21b, 1236 (1966).

I. Reaktionen von $\text{Na}[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3]$ mit JCN

Cyano-carbonyl-Komplexe können jedoch nicht nur mit JCN, sondern auch durch Reaktionen von Carbonylderivaten mit Alkalicyanid oder mit Natrium-bis[trimethylsilyl]-amid (Na-silazid) dargestellt werden. Die von Wannagat und Seyferth⁷³⁾ entdeckte "Silazidmethode" eignet sich besonders zur Darstellung von Cyano-carbonylmetallaten:



Hierbei erfolgt die Umwandlung der Si-N-Si- in eine Si-O-Si-Brücke unter gleichzeitiger Überführung einer CO- in eine CN^- -Gruppe.

Auf diesen Wegen wurde eine große Zahl von reinen und gemischten Cyano-carbonylmetallaten(0) speziell des Molybdäns dargestellt, wie z.B. $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{CN})_2]^{2-}$, $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{CN})_3]^{3-}$ ⁷⁴⁾, $[\text{Mo}(\text{CO})_5\text{CN}]^-$ ⁷⁵⁾, $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{bipy})\text{CN}]^-$ ⁷⁶⁾. Dagegen besitzt das Metall in den bereits genannten kovalenten Cyanoverbindungen $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{D}(\text{CN})\text{J}$ ⁶⁸⁾ die Oxydationszahl +II.

Bereits 1963 befaßte sich Coffey⁷⁷⁾ mit den Umsetzungen von $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_3\text{Cl}$ (M = Mo, W) mit KCN. Dabei zeigte sich, daß sich nur die Wolframverbindung im Molverhältnis 1 : 1 mit KCN zum kovalenten $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_3\text{CN}$ umsetzt,

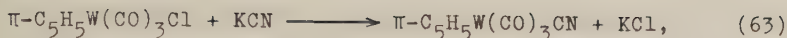
73) U.Wannagat und H.Seyferth, Angew.Chem. 77, 457 (1965).

74) H.Behrens und J.Vogl, Chem.Ber. 96, 2220 (1963).

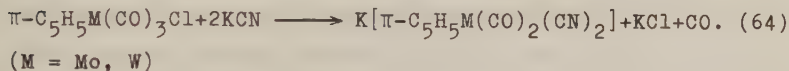
75) R.B.King, Inorg.Chem. 6, 25 (1967).

76) H.Behrens, E.Lindner und G.Lehnert, J.organometal.Chem. 22, 665 (1970).

77) C.E.Coffey, J.inorg.nucl.Chem. 25, 179 (1963).



während sowohl die Molybdän- wie Wolframverbindung mit überschüssigem KCN zum entsprechenden π -Cyclopentadienyl-dicyano-dicarbonylmetallat reagiert:

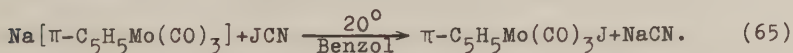


Auf diesem Wege konnten also weder das kovalente $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{CN}$ noch das gemischte $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{CN})\text{J}]^-$ -Anion zugänglich gemacht werden.

Ihre Darstellung schien nun durch die Umsetzung von $\text{Na}[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3]$ mit dem sehr reaktionsfähigen JCN deshalb erfolgversprechend, da das JCN sowohl Cyano- als auch gemischte Jodo-cyano-Verbindungen zu bilden vermag (Gl. 60 und 56).

Darstellung von $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{J}$ und $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{CN}$

Bringt man $\text{Na}[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3]$ in benzolischer Suspension mit äquimolaren Mengen an JCN bei Raumtemperatur zur Umsetzung, so entsteht in einer sehr rasch und ohne Gasentwicklung verlaufenden Oxydationsreaktion (Reaktionszeit: ca. 10 Minuten) $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{J}$ in nahezu quantitativer Ausbeute:

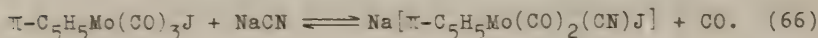


Da $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{J}$ in Benzol sehr gut löslich ist, läßt es sich leicht vom gleichzeitig entstandenen NaCN abtrennen und fällt aus der Benzollösung als analysenreine Verbindung an.

Damit ist eine bequeme und schnelle Darstellungsweise des bereits beschriebenen Jodokomplexes ³⁰⁾ gegeben.

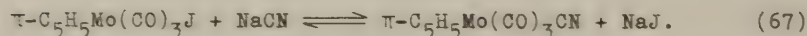
Die Reaktion von $\text{Na}[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3]$ mit JCN bei 20° und sehr kurzen Reaktionszeiten führt in Übereinstimmung mit der Umsetzung von $\text{Na}[\text{M}(\text{CO})_5]$ (M = Mn, Re) mit JCN bei Raumtemperatur ⁶⁹⁾ ebenfalls zur Jodoverbindung.

Dagegen konnte bei längerer Versuchsdauer (2 Stunden bis 7 Tage) oder bei erhöhter Temperatur CO-Entwicklung nachgewiesen werden. Dies läßt sich nur damit erklären, daß im Sinne einer oxydativen Eliminierung das $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{CN})\text{J}]^-$ -Anion gebildet wird. In Analogie zur Umsetzung von $\text{Na}[\text{M}(\text{CO})_5]$ mit JCN bei 70° (Gl. 56 und 58) reagiert also das primär entstandene $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{J}$ mit NaCN teilweise weiter:



In keinem Falle wurden jedoch äquivalente Mengen an CO freigesetzt; so konnten bei der Umsetzung in THF selbst bei 75° nur 40% des zu erwartenden CO nachgewiesen werden.

Bemerkenswerterweise lassen sich aber unter den obigen Versuchsbedingungen aus dem Reaktionsgemisch stets kleinere Anteile an $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{CN}$ isolieren. Daher muß also eine teilweise Halogensubstitution am primär gebildeten $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{J}$ durch den Cyanidliganden erfolgt sein:



Bei der Umsetzung von $\text{Na}[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3]$ mit JCN in THF entstehen also bei 20° und längerer Versuchsdauer bzw. bei erhöhter Temperatur die drei Komplexe $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{J}$, $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{CN}$ und $\text{Na}[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{CN})\text{J}]$ nebeneinander,

die chromatographisch getrennt werden können. $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{J}$ und das bisher unbekannte, gelbe $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{CN}$ wurden analytisch und spektroskopisch eindeutig identifiziert, während sich der Anionkomplex $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{CN})\text{J}]^-$ nicht in reiner Form isolieren läßt. Die analytischen Daten schließen jedoch eine Bildung des von Coffey⁷⁷⁾ beschriebenen $\text{Na}[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{CN})_2]$ aus (Gl. 64).

Nach Untersuchungen von Behrens und Langer⁵⁷⁾ entstehen bei der Reaktion von $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{J}$) mit Na-silazid die anionischen Halogeno-cyano-Komplexe $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{CN})\text{X}]^-$. Bemerkenswerterweise konnte bei diesen Versuchen nur die Chlorverbindung eindeutig charakterisiert werden, während in den IR-Spektren des analogen Jodokomplexes infolge der leichten Zersetzlichkeit keine eindeutige Zuordnung der Absorptionen im $\nu(\text{CO})$ -Bereich getroffen werden konnte.

Massenspektrum von $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{CN}$

Der elektronenstoßinduzierte Abbau von $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{CN}$ im Massenspektrometer erfolgt unter primärer, stufenweiser Abspaltung der drei CO-Liganden zum $\text{C}_5\text{H}_5\text{MoCN}^+$ -Ion. Dieses zerfällt dann in drei miteinander konkurrierenden Prozessen unter Abspaltung von HCN, CN bzw. C_5H_5 zu den Fragmenten $\text{C}_5\text{H}_4\text{Mo}^+$, $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}^+$ bzw. MoCN^+ , die anschließend sämtlich zum Mo^+ abgebaut werden (Tab. 16).

Tab. 16: Massenspektrum von $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_3\text{CN}$

(Direkteinlaß: 64° ; Ionenquellentemperatur: 158°)

Ion	m/e	rel. Int. %	Ion	m/e	rel. Int. %
$\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_3\text{CN}^+$	275	21	MoCN^+ , $\text{C}_2\text{H}_2\text{Mo}^+$	126	6,1
$\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_2\text{CN}^+$	247	21	C_2HMo^+	125	2,5
$\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)CN}^+$	219	31	CHMo^+	113	3,4
$\text{C}_5\text{H}_5\text{MoCN}^+$	191	100	CMo^+	112	8,2
$\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}^+$	165	9,2	Mo^+	100	20
$\text{C}_5\text{H}_4\text{Mo}^+$	164	44			
$\text{C}_3\text{H}_3\text{Mo}^+$	139	9,4	$\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_2\text{CN}^{2+}$	123,5	3,2
$\text{C}_3\text{H}_2\text{Mo}^+$	138	37	$\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)CN}^{2+}$	109,5	4,0
C_3HMo^+	137	8,2	$\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}^{2+}$	82,5	4,2

IR-Spektren von $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_3\text{J}$ und $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_3\text{CN}$

Wie aus Tab. 17 ersichtlich, stimmen die IR-Daten des bei der Reaktion von $\text{Na}[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_3]$ mit JCN dargestellten $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_3\text{J}$ mit den in der Literatur ³⁰⁾ angegebenen Werten gut überein.

Die IR-Spektren von $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_3\text{CN}$ zeigen im $\nu(\text{CO})$ -Bereich jeweils drei charakteristische Banden bei 2120 (2130), 2065 (2068) und 1967 (1995) cm^{-1} . Hiervon ist die kürzerwellige der $\nu(\text{CN})$ -, die beiden längerwelligen den $\nu(\text{CO})$ -Valenzschwingungen zuzuordnen.

Überraschenderweise zeigt sich beim Vergleich der IR-Lösungsspektren von $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_3\text{J}$ und $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_3\text{CN}$, daß

im Falle der Cyanoverbindung keine Aufspaltung der längerwelligen Bande zu beobachten ist. Alleine aus der Bandenform der $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen würde man deshalb eine höhere Symmetrie für den Cyanokomplex annehmen. Vermutlich kann im Falle der Jodverbindung für den $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{J}$ -Rest C_s -Symmetrie ($2\text{A}' + \text{A}''$) angenommen werden, während für die $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{CN}$ -Gruppierung infolge des kleineren CN-Liganden eine Symmetrienerhöhung etwa nach C_{3v} ($\text{A}_1 + \text{E}$) zu diskutieren wäre. Bei weniger „sperrigen“ Liganden kann nämlich das ideale Koordinationspolyeder für die Koordinationszahl 7 (trigonales Prisma mit einem Liganden auf einer Seitenfläche) ausgebildet werden.

Tab. 17: $\nu(\text{CN})$ - und $\nu(\text{CO})$ -Valenzschwingungen in cm^{-1}

von $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{J}$ und $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{CN}$

Verbindung	Phase		Zuordnung
	fest/KBr	Lsg./ CH_2Cl_2	
$\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{J}$	2040 st 1982 Sch 1968 sst 1945 sst	2043 st 1970 sst 1955 Sch	} $\nu(\text{CO})$
		Lsg./ $\text{CCl}_4^{\text{x)}$	
		2040 sst 1968 sst 1955 Sch	} $\nu(\text{CO})$
$\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{CN}$	fest/KBr	Lsg./ CHCl_3	} $\nu(\text{CN})$ } $\nu(\text{CO})$
	2120 m 2065 m-st 1967 sst, b 1873 m, Sch	2130 ss 2068 m 1995 sst	

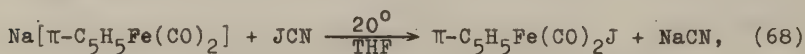
x) T.S.Piper und G.Wilkinson ³⁰⁾

II. Reaktionen von $\text{Na}[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]$ mit JCN

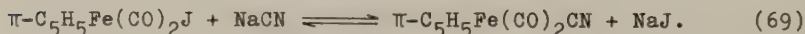
Darstellung von $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{J}$ und $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CN}$

Die Umsetzung von $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br}$ mit KCN führt, wie im Falle des $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cl}$, unter gleichzeitiger CO- und Br^- -Substitution zur Bildung des Dicyano-ferrat-Anions $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})(\text{CN})_2]^-$ ⁷⁷⁾. Deshalb war es von Interesse auch das Verhalten von $\text{Na}[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]$ gegenüber JCN zu untersuchen.

Diese Umsetzungen verlaufen im wesentlichen in Übereinstimmung mit den oben dargelegten Reaktionsweisen des $\text{Na}[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3]$. So wird bei der Umsetzung von $\text{Na}[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]$ mit JCN in THF bei Raumtemperatur (Reaktionszeit: 2 Tage) und bei 75° $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{J}$ und $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CN}$ nebeneinander gebildet. Auch hier entsteht primär die Jodoverbindung,



die in einem weiteren Reaktionsschritt teilweise in den Cyanokomplex überführt wird:



Bei beiden Umsetzungen kann eine teilweise erfolgte CO-Abspaltung nachgewiesen werden, die auf eine oxydative Eliminierungsreaktion zurückzuführen sein dürfte.

Die bereits bekannten Verbindungen $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{J}$ und $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CN}$ ⁷⁸⁾ wurden anhand von Literaturdaten ^{79,78)} IR-spektroskopisch identifiziert.

78) T.S.Piper, F.A.Cotton und G.Wilkinson, J.inorg.nucl. Chem. 1, 165 (1955).

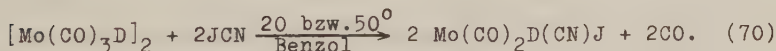
79) A.R.Manning, J.chem.Soc. [London](A) 1968, 1670.

C. REAKTIONSWEISEN VON ZWEIKERNIGEN TRICARBONYL- KOMPLEXEN DES MOLYBDÄNS MIT JODCYAN

Reaktionen von $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{D}]_2$ (D = phen, bipy) mit JCN

In Analogie zu Versuchen von Behrens und Topf ⁶⁷⁾, die durch Umsetzung von $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{D}]_2$ mit SnCl_4 zu den bereits von Kummer und Graham ⁶⁶⁾ beschriebenen Komplexen $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{DCl}(\text{SnCl}_3)$ führen (Gl. 54), sollten bei der Reaktion von $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{D}]_2$ mit JCN im Sinne einer Oxydationsreaktion die siebenfach-koordinierten Verbindungen $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{D}(\text{CN})\text{J}$ entstehen, die bereits von Memering und Dobson ⁶⁸⁾ bei der Reaktion von $\text{Mo}(\text{CO})_4\text{D}$ mit JCN erhalten wurden.

Es zeigte sich jedoch, daß bei der Umsetzung von $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{D}]_2$ (D = phen, bipy) mit JCN in Benzol diese Tricarbonylkomplexe nicht erhalten werden. Vielmehr entstehen bei längerer Reaktionszeit und 20° (phen-Verbindung) bzw. bei 50° (bipy-Verbindung) die Dicarboxylderivate $\text{Mo}(\text{CO})_2\text{D}(\text{CN})\text{J}$:



Die Bildung von $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{D}(\text{CN})\text{J}$ als Zwischenstufe sollte dabei nicht ausgeschlossen werden, da Memering und Dobson ⁶⁸⁾ bei der Einwirkung von JCN auf $\text{Mo}(\text{CO})_4\text{D}$ in CHCl_3 unter Abspaltung von zwei Mol CO ebenfalls Komplexe des Typs $\text{Mo}(\text{CO})_2\text{D}(\text{CN})\text{J}$ erhielten, die hierbei allerdings nicht als reine Verbindungen isoliert werden konnten.

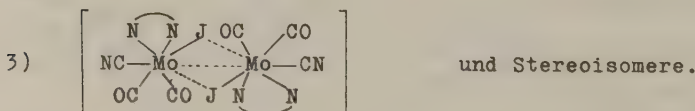
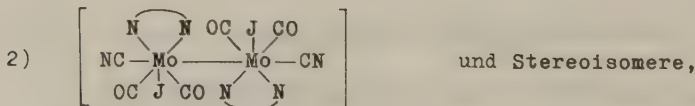
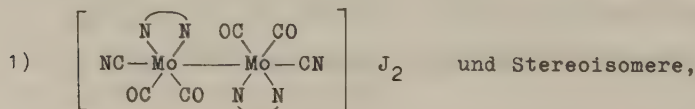
Die nach Gl. 70 gebildeten, dunkelgefärbten Komplexe $\text{Mo}(\text{CO})_2\text{D}(\text{CN})\text{J}$ sind schwerlöslich, sodaß weder Leitfähig-

keitsmessungen noch Molekulargewichtsbestimmungen durchgeführt werden konnten.

Nachdem die formale Oxydationsstufe des Molybdäns im $\text{Mo}(\text{CO})_2\text{D}(\text{CN})\text{J} + \text{II}$ beträgt, sollten die Verbindungen unter der Voraussetzung, daß sie in monomerer Form vorliegen, den Paramagnetismus von zwei ungepaarten Elektronen aufweisen (magnetisches Moment für den reinen Spinanteil: $\mu_{\text{eff}} = 3,46 \text{ B.M.}$).

Die von Rosenbauer⁸⁰⁾ mit einer äußerst exakten Faraday-Waage am $\text{Mo}(\text{CO})_2\text{phen}(\text{CN})\text{J}$ bei $T = 292,2 \text{ K}$ durchgeführte Messung ergab jedoch nur ein effektives magnetisches Moment von $\mu_{\text{eff}} = 1,48 \text{ B.M. x)}$.

Die hier vorliegende starke Erniedrigung des magnetischen Moments könnte auf das Vorhandensein von Mo-Mo-Wechselwirkungen hindeuten. Als Strukturvorschläge wären somit z.B. folgende Möglichkeiten zu diskutieren:



80) G. Rosenbauer, Diplomarbeit Universität Erlangen-Nbg. 1973.

x) Herrn Rosenbauer danke ich für die Durchführung der magnetischen Messung

IR-Spektren von $\text{Mo}(\text{CO})_2\text{phen}(\text{CN})\text{J}$ und $\text{Mo}(\text{CO})_2\text{bipy}(\text{CN})\text{J}$

Die kurzwelligen IR-Spektren von $\text{Mo}(\text{CO})_2\text{D}(\text{CN})\text{J}$ (D = phen, bipy) stimmen mit den von Memering und Dobson ⁶⁸⁾ angegebenen Daten im Rahmen der Meßgenauigkeit überein (Tab. 18).

Tab. 18: $\nu(\text{CN})$ -, $\nu(\text{CO})$ - und $\nu(\text{MoJ})$ -Valenzschwingungen von $\text{Mo}(\text{CO})_2\text{D}(\text{CN})\text{J}$ (D = phen, bipy) in cm^{-1}

Verbindung	Phase		Zuordnung
	fest/KBr	Film	
$\text{Mo}(\text{CO})_2\text{phen}(\text{CN})\text{J}$	x)	xx)	
	2098 m,b	2090 st,b	$\nu(\text{CN})$
	1968 st	1977 sst	] $\nu(\text{CO})$
	1893 st	1913 sst	
	184		$\nu(\text{MoJ})$
$\text{Mo}(\text{CO})_2\text{bipy}(\text{CN})\text{J}$	2100 m,b	2090 st,b	$\nu(\text{CN})$
	1970 st	1970 sst	] $\nu(\text{CO})$
	1900 st	1900 sst	
	190		$\nu(\text{MoJ})?$

x) aus $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{D}]_2$ und JCN dargestellt

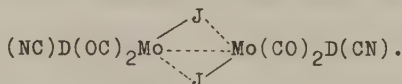
xx) M.N.Memering und G.R.Dobson ⁶⁸⁾

Wegen der Unlöslichkeit der genannten Dicarbonylkomplexe können nur Festkörperspektren aufgenommen werden. Diese zeigen jeweils drei charakteristische Banden im $\nu(\text{CO})$ -Valenzschwingungsbereich wie sie für Cyano-dicarbonyl-metall-Verbindungen typisch sind. Auf Grund der sehr breiten Absorptionen kann nur eine sehr begrenzte Strukturaussage getroffen werden. So liegt vermutlich cis-Anordnung der beiden

CO-Gruppen in den genannten Molybdänkomplexen vor. Aus den Polyäthylen-Festkörper-FIR-Spektren der beiden Substanzen kann weiterhin der Hinweis auf eine $\nu(\text{MoJ})$ -Valenzschwingung entnommen werden. Dabei ist bei der bipy-Verbindung die Intensität dieser Absorption allerdings äußerst schwach und die Überlagerung mit Schwingungen des bipy-Liganden nicht gänzlich auszuschließen.

Auf Grund der vorliegenden IR- und FIR-Daten von $\text{Mo}(\text{CO})_2\text{D}(\text{CN})\text{J}$ kann man nicht eindeutig zwischen einer monomeren, sechsfach-koordinierten und einer dimeren, siebenfach-koordinierten Struktur unterscheiden.

Berücksichtigt man die magnetische Messung von $\text{Mo}(\text{CO})_2\text{phen}(\text{CN})\text{J}$, so bleibt allein die Strukturmöglichkeit eines dimeren, siebenfach-koordinierten Komplexes übrig. Dabei erscheint die Möglichkeit der jodverbrückten Struktur wahrscheinlicher:



EXPERIMENTELLER TEIL

Arbeitsmethodik und Ausgangsverbindungen

Sämtliche Versuche werden unter Ausschluß von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit durchgeführt. Als Schutzgas wird N_2 verwendet, der über eine beheizte Cu/Aktivkohle-Säule nachgereinigt und mit P_4O_{10} getrocknet wird.

Das verwendete NH_3 wird in einer Falle über metallischem Natrium getrocknet und anschließend durch Kühlung mit Methanol/Trockeneis bzw. flüssigem N_2 in das Reaktionsgefäß ein-kondensiert.

Die Umsetzungen werden in mit einem Kühlmantel versehe-nen Schlenkrohren, Tauchfritten oder dickwandigen Ein-schlußrohren vorgenommen. Letztere werden zur Bestimmung eventuell freigesetzter Gase an einer Geisslerpumpe nach Töppler geöffnet. Die Temperaturregelung erfolgt kryosta-tisch bzw. durch Außenkühlung.

C, H und N werden durch automatische Mikroelementarana-lyse bestimmt. Zur Analyse von Mo und Fe schließt man die Verbindungen mit Na_2O_2 und Äthylenglykol in der Parr-Bombe nach Wurtzschmitt ⁸¹⁾ auf. Mo wird mit $Pb(NO_3)_2$ (Indikator: 4-[Pyridyl-(2)-azo]-resorcin Mononatriumsalz), Fe mit $K_2Cr_2O_7$ titriert. Zur Bestimmung von J werden die Substan-zen nach Schöninger ⁸²⁾ aufgeschlossen und nach der Oxyda-tion des Jodids zu Jodat und Zusatz von KJ mit $Na_2S_2O_3$ ti-triert.

81) B.Wurtzschmitt, Chemiker-Ztg. 74, 27 (1950).

82) W.Schöninger, Mikrochim.Acta 1955, 123.

Die Molekulargewichte wurden osmometrisch mit einem Dampfdruck-Osmometer der Firma Knauer gemessen. Die Spektren der beschriebenen Substanzen werden mit folgenden Geräten aufgenommen:

IR-Spektren: Beckman IR-7 (mit CsJ-Optik)

Beckman IR-12

FIR-Spektren: Beckman Fourier-Spektralphotometer IR-720

^1H -NMR-Spektren: Jeol JNM-C-6 OHL (60 MHz)

Massenspektren: Varian CH-5 mit Direkteinlaß, 70 eV.

Die Gasanalysen wurden mit einem Gaschromatographen der Firma Perkin-Elmer, Fraktometer F6/4, die magnetische Messung mit einer Faraday-Waage durchgeführt ⁸⁰⁾.

Die Darstellung der Ausgangsverbindungen erfolgt nach den in der Literatur beschriebenen Methoden: $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{J}$ ³⁰⁾, $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]\text{PF}_6$ ²²⁾, $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_4]\text{PF}_6$ ²⁸⁾, $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{CH}_3$, $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CH}_3$, $\text{Na}[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3]$, $\text{Na}[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]$ ³⁰⁾, $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{D}]_2$ (D = phen, bipy) ⁸³⁾.

A. REAKTIONSWEISEN VON π -CYCLOPENTADIENYL-METALL-CARBONYL-KOMPLEXEN DES MOLYBDÄNS UND EISENS MIT FLÜSSIGEM NH_3

I. Reaktionen der Kationkomplexe $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{L}]^+$ (L = NH_3 , PPh_3 , CO) mit flüssigem NH_3

83) H. Behrens, E. Lindner und G. Lehnert, J. organometal. Chem. 22, 439 (1970).

1. Darstellung von $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_2(\text{L})\text{CONH}_2$ ($\text{L} = \text{NH}_3, \text{PPh}_3$)
und $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_2(\text{L})\text{H}$ ($\text{L} = \text{PPh}_3, \text{CO}$)

Bei der Umsetzung von $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_3\text{J}$, $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_3\text{PPh}_3]\text{PF}_6$ bzw. $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_4]\text{PF}_6$ mit ca. 20 - 40 ml flüssigem NH_3 erhält man unter den in Tab. 19 angegebenen Reaktionsbedingungen die neuen Carbamoylverbindungen $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_2(\text{L})\text{CONH}_2$ ($\text{L} = \text{NH}_3, \text{PPh}_3$) bzw. die bekannten Hydridokomplexe $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_2(\text{L})\text{H}$ ($\text{L} = \text{PPh}_3, \text{CO}$).

Tab. 19: Einwaagen und Versuchsbedingungen für die Darstellung der Carbamoyl- bzw. Hydridokomplexe des Molybdäns

Darstellung von	Einwaagen der Ausgangsverb.	Reaktionsbedingungen Temp./Zeit
$\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_2(\text{NH}_3)\text{CONH}_2$	0,850 g (2,28 mmol) $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_3\text{J}$	-40°/10 Std. und 20°/1-2 Std.
$\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_2(\text{PPh}_3)\text{CONH}_2$	0,245 g (0,37 mmol) $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_3\text{PPh}_3]\text{PF}_6$	-65°/24 Std. und -33°/ 5 Min.
$\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_2(\text{PPh}_3)\text{H}$	0,685 g (1,05 mmol) $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_3\text{PPh}_3]\text{PF}_6$	20°/20 Min.
$\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_3\text{H}$	0,330 g (0,78 mmol) $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_4]\text{PF}_6$	-60°/10 Min.

Die beiden Carbamoylverbindungen $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_2(\text{L})\text{CONH}_2$ ($\text{L} = \underline{\text{NH}_3}, \underline{\text{PPh}_3}$) sind bei -80 bzw. -60° in flüssigem NH_3 schwerlöslich und können deshalb leicht vom NH_4J bzw. NH_4PF_6 abgetrennt werden. Das im Falle des PPh_3 -Komplexes gleichzeitig entstehende $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_2(\text{PPh}_3)\text{H}$ wird durch mehrmaliges

Tab. 20: Analysen, Molekulargewichte, Ausbeuten und Farben von

$\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{L})\text{CONH}_2$ ($\text{L}=\text{NH}_3$, PPh_3) und $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{L})\text{H}$ ($\text{L}=\text{PPh}_3$, CO)

Verbindung	Analysen gef. (ber.)				Mol.-Gew. ber.	Ausbeute %	Farbe
	C	H	Mo	N			
$\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{NH}_3)\text{CONH}_2$	---	---	---	---	278,07	ca. 60	gelb
	(34,55)	(3,62)	(34,50)	(10,07)			
$\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]\text{CONH}_2$	59,29	4,17	18,01	2,37	523,35	58	beige
	(59,67)	(4,24)	(18,33)	(2,67)			
$\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]\text{H}$	62,24	4,28	19,50	---	480,32	71	beige
	(62,51)	(4,40)	(19,97)	---			
$\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{H}$	38,94	2,47	38,61	---	246,06	64	bläßgelb
	(39,05)	(2,45)	(38,99)	---			

Waschen der Carbamoylverbindung mit wenig flüssigem NH_3 bei -60° entfernt.

Zur Isolierung des $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_2(\text{PPh}_3)\text{H}$ wird die bei 20° in flüssigem NH_3 entstehende gelbe Lösung bei -60° filtriert und die Ammoniumsalze NH_4NCO und NH_4PF_6 von dem bei -80° in flüssigem NH_3 schwerlöslichen $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_2(\text{PPh}_3)\text{H}$ abgetrennt.

$\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_3\text{H}$ ist in flüssigem NH_3 sehr gut löslich und wird deshalb nach dem Entfernen des NH_3 bei -60° aus dem Reaktionsrückstand mit Äther in Lösung gebracht und sublimiert.

Für ein äquimolares Gemisch von NH_4NCO und NH_4PF_6 berechnen sich die Analysenwerte wie folgt: C 5,39 H 3,61 N 18,83. Da diese experimentell bestätigt wurden (gef.: C 5,86 H 3,44 N 18,79), unterliegt es keinem Zweifel, daß die bei der Bildung der Hydridokomplexe gleichzeitig entstehenden beiden Ammoniumsalze NH_4NCO und NH_4PF_6 im Molverhältnis 1 : 1 vorliegen.

Analysen, Molekulargewichte, Ausbeuten und Farben der Carbamoyl- bzw. Hydridokomplexe sind in Tab. 20 zusammengestellt.

2. Darstellung von $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_2(\text{PPh}_3)\text{L}$ ($\text{L} = \text{J, NCO}$)

Einwaage: 0,465 g (0,88 mmol) $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_2(\text{PPh}_3)\text{CONH}_2$

0,135 g (0,88 mmol) JCN

Lösungsmittel: 30 ml flüssiges NH_3

Reaktionszeit: 25 Stunden

Reaktionstemperatur: -60°

Das gelb-orangefarbene Verbindungsgemisch aus $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)\text{J}$ und $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)\text{NCO}$ wird bei -65° in flüssigem NH_3 abfiltriert. Die Trennung der beiden Komplexe erfolgt an einer neutralen Al_2O_3 -Säule, wobei $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)\text{J}$ (rote Zone) mit CH_2Cl_2 , $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)\text{NCO}$ (gelbe Zone) mit THF eluiert wird.

Ausbeute: 15 % $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)\text{J}$,

49 % $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)\text{NCO}$

$\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]\text{J}$ (606,23)

ber.: C 49,53 H 3,32 J 20,93 Mo 15,82

gef.: C 49,95 H 3,09 J 20,65 Mo ---

$\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]\text{NCO}$ (521,34)

ber.: C 59,90 H 3,86 Mo 18,40 N 2,68

gef.: C 60,83 H 3,95 Mo 18,12 N 2,22

II. Reaktionen der Methylkomplexe $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{CH}_3$ und

$\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CH}_3$ mit flüssigem NH_3

1. Darstellung von $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{NH}_3)\text{H}$ und $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{ND}_3)\text{D}$

Einwaage: 0,725 g (2,78 mmol) $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{CH}_3$

Lösungsmittel: 15 - 20 ml flüssiges NH_3

Reaktionszeit: 30 Minuten - 2 Stunden

Reaktionstemperatur: 20°

Gasanalyse: kein CO, H_2 , CH_4

Das flüssige NH_3 wird bei -60° entfernt, $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{NH}_3)\text{H}$ und zum Teil auch CH_3CONH_2 aus dem Reaktionsrückstand mit frisch destilliertem Äther in Lösung gebracht und mit Petroläther ausgefällt. Durch Sublimation im Hochvakuum bei

30 - 40° läßt sich das CH_3CONH_2 vom $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{NH}_3)\text{H}$ abtrennen. Die Umsetzung von $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{CH}_3$ kann auch mit einem Gemisch aus ca. 15 ml frisch destilliertem Äther und ca. 5 - 10 ml flüssigem NH_3 bei längerer Reaktionszeit (ca. 6 - 12 Stunden) durchgeführt werden.

Ausbeute: 71 % $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{NH}_3)\text{H}$

$\text{C}_7\text{H}_9\text{MoNO}_2$ (235,08)

ber.: C 35,76 H 3,85 Mo 40,81 N 5,95

gef.: C 35,59 H 3,64 Mo 41,01 N 5,76

Mol.-Gew. osmometr. in THF: 251

CH_3CONH_2 (59,06): ber.: C 40,67 H 8,52 N 23,80

gef.: C 40,32 H 8,23 N 23,84

Die Darstellung von $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{ND}_3)\text{D}$ in flüssigem ND_3 erfolgt in der gleichen Weise.

2. Darstellung von $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{H}$

Einwaage: 0,325 g (1,38 mMol) $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{NH}_3)\text{H}$

3,270 g (41,4 mMol) $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$

Lösungsmittel: 15 - 20 ml Cyclohexan

Reaktionszeit: ca. 6 Stunden

Reaktionstemperatur: 20°

Die gelb-orangefarbene Reaktionslösung wird nach dem Filtrieren eingeeengt und das gelbe $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{H}$ mit Petroläther ausgefällt.

Ausbeute: 61 % $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{H}$

$\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{MoNO}_2$ (297,15)

ber.: C 48,50 H 3,73 Mo 32,28 N 4,71

gef.: C 48,73 H 3,75 Mo 32,53 N 4,87

Mol.-Gew. osmometr. in Benzol: 286

3. Darstellung von $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})(\text{NH}_3)\text{COCH}_3$

Einwaage: 1,220 g (6,35 mmol) $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CH}_3$

Lösungsmittel: ca. 20 ml flüssiges NH_3

Reaktionszeit: 2 - 5 Tage

Reaktionstemperatur: 50 - 60°

Gasanalyse: kein CO, H_2 , CH_4

Das unumgesetzte $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CH}_3$ kann in flüssigem NH_3 bei -60° auf Grund seiner Schwerlöslichkeit vom $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})(\text{NH}_3)\text{COCH}_3$ abgetrennt werden. Die rotbraune Lösung von $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})(\text{NH}_3)\text{COCH}_3$ in flüssigem NH_3 wird in ca. 20 ml vorgekühlten Äther überführt und daraus das flüssige NH_3 bei ca. -60° abgezogen. Nach dem Einengen der ätherischen Lösung von $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})(\text{NH}_3)\text{COCH}_3$ wird die Verbindung mit Petroläther ausgefällt und bei 0° mit dem gleichen Lösungsmittel (ca. 100 ml) gewaschen.

Ausbeute: 35 % $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})(\text{NH}_3)\text{COCH}_3$

$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{FeNO}_2$ (209,01)

ber.: C 45,97 H 5,29 Fe 26,72 N 6,70

gef.: C 45,94 H 5,27 Fe 26,48 N 6,45

B. REAKTIONSWEISEN VON $\pi\text{-CYCLOPENTADIENYL-METALL-CARBONYL-KOMPLEXEN DES MOLYBDÄNS UND EISENS MIT JODCYAN}$

I. Reaktionen von $\text{Na}[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3]$ mit JCN

1. Darstellung von $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{J}$

Einwaage: 0,655 g (2,44 mmol) $\text{Na}[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3]$

0,373 g (2,44 mmol) JCN

Lösungsmittel: 20 ml Benzol

Reaktionszeit: 10 Minuten

Reaktionstemperatur: 20°

Gasanalyse: kein Gas

Bei der Filtration des Reaktionsgemisches bleibt das NaCN zurück, während das rote $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_3\text{J}$ nach dem Einengen der Benzollösung mit Petroläther bei 0° ausgefällt wird.

Ausbeute: 85 % $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_3\text{J}$

$\text{C}_8\text{H}_5\text{JMoO}_3$ (371,96)

ber.: C 25,83 H 1,35 J 34,11 Mo 25,79

gef.: C 25,63 H 1,16 J 33,75 Mo ---

2. Darstellung von $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_3\text{J}$ und $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_3\text{CN}$

Einwaage: 0,430 g (1,60 mmol) $\text{Na}[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_3]$

0,245 g (1,60 mmol) JCN

Lösungsmittel: 20 ml THF

Reaktionszeit: 7 Tage

Reaktionstemperatur: 20°

Gasanalyse: 7,3 ml CO entspr. 0,20 Mol CO/Mol $\text{Na}[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_3]$

Die Trennung des Verbindungsgemisches erfolgt an einer neutralen Al_2O_3 -Säule, wobei das rote $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_3\text{J}$ mit Benzol und das gelbe $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_3\text{CN}$ mit THF oder Aceton eluiert wird.

Ausbeute: 35 % $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_3\text{J}$; 10 % $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_3\text{CN}$

$\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_3\text{CN}$ (271,07)

ber.: C 39,87 H 1,86 Mo 35,39 N 5,16

gef.: C 39,32 H 2,14 Mo 35,61 N 5,09

II. Reaktionen von $\text{Na}[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]$ mit JCN

Darstellung von $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{J}$ und $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CN}$

Einwaage: 0,278 g (1,39 mmol) $\text{Na}[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]$

0,212 g (1,39 mmol) JCN

Lösungsmittel: 20 ml THF

Reaktionszeit: 2 Tage

Reaktionstemperatur: 20°

Gasanalyse: 3,0 ml CO entspr. 0,09 Mol CO/Mol $\text{Na}[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]$

Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird aus dem Reaktionsrückstand $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{J}$ mit Petroläther, $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CN}$ mit CH_2Cl_2 extrahiert.

Ausbeute: 21 % $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{J}$; ca. 2 % $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CN}$

C. REAKTIONSWEISEN VON ZWEIKERNIGEN TRICARBONYL- KOMPLEXEN DES MOLYBDÄNS MIT JODCYAN

Reaktionen von $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{D}]_2$ (D = phen, bipy) mit JCN

1. Darstellung von $\text{Mo}(\text{CO})_2\text{phen}(\text{CN})\text{J}$ (phen = $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$)

Einwaage: 0,359 g (0,49 mmol) $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{phen}]_2$

0,152 g (0,98 mmol) JCN

Lösungsmittel: 20 ml Benzol

Reaktionszeit: 7 Tage

Reaktionstemperatur: 20°

Gasanalyse: 20,4 ml CO entspr. 1,85 Mol CO/Mol $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{phen}]_2$

Die dunkelgefärbte Verbindung wird aus dem Reaktionsgemisch abfiltriert und mit Benzol und Äther gewaschen.

Ausbeute: 82 % $\text{Mo}(\text{CO})_2\text{phen}(\text{CN})\text{J}$

$\text{C}_{15}\text{H}_8\text{JMoN}_3\text{O}_2$ (485,08)

ber.: C 37,14 H 1,66 J 26,16 Mo 19,77 N 8,66

gef.: C 36,93 H 1,65 J 26,62 Mo 19,46 N 8,22

2. Darstellung von $\text{Mo}(\text{CO})_2\text{bipy}(\text{CN})\text{J}$ (bipy = $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$)

Einwaage: 0,138 g (0,20 mmol) $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{bipy}]_2$

0,062 g (0,40 mmol) JCN

Lösungsmittel: 20 ml Benzol

Reaktionszeit: 3 Tage

Reaktionstemperatur: 50°

Gasanalyse: 8,8 ml CO entspr. 1,96 Mol CO/Mol $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{bipy}]_2$

Die Aufarbeitung des braunschwarzen $\text{Mo}(\text{CO})_2\text{bipy}(\text{CN})\text{J}$ erfolgt wie oben beschrieben.

Ausbeute: 78 % $\text{Mo}(\text{CO})_2\text{bipy}(\text{CN})\text{J}$

$\text{C}_{13}\text{H}_8\text{JMoN}_3\text{O}_2$ (461,05)

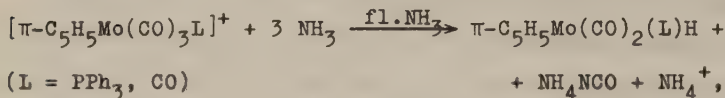
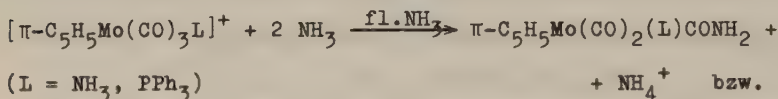
ber.: C 33,86 H 1,75 J 27,52 Mo 20,80 N 9,11

gef.: C 34,34 H 1,95 J 27,21 Mo 20,53 N 9,07

Z U S A M M E N F A S S U N G

Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit wird das Verhalten von π -Cyclopentadienyl-metall-carbonyl-Verbindungen des Molybdäns und Eisens gegenüber flüssigem NH_3 untersucht.

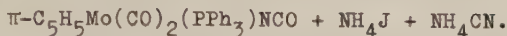
Die Kationkomplexe $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{L}]^+$ ($\text{L} = \text{NH}_3, \text{PPh}_3, \text{CO}$) setzen sich mit flüssigem NH_3 je nach Reaktionsbedingungen gemäß,



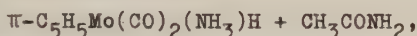
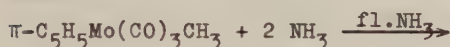
zu den π -Cyclopentadienyl-metall-carbamoyl-carbonyl-Verbindungen $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{L})\text{CONH}_2$ ($\text{L} = \text{NH}_3, \text{PPh}_3$) bzw. zu den π -Cyclopentadienyl-metall-hydrido-carbonyl-Komplexen $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{L})\text{H}$ ($\text{L} = \text{PPh}_3, \text{CO}$) um. Für die Bildung letzterer wird ein neuer Reaktionsmechanismus diskutiert.

Die solvolytische und thermische Stabilität der beiden Carbamoylverbindungen $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{L})\text{CONH}_2$ ($\text{L} = \text{NH}_3, \text{PPh}_3$) im Ammonosystem und im Festzustand, sowie deren Bildungstendenz aus den kationischen Ausgangsverbindungen hängt, wie ein Vergleich mit bereits früher beschriebenen Carbamoylkomplexen anderer Übergangsmetalle zeigt, vom metallischen Zentralatom und von den jeweiligen Liganden ab.

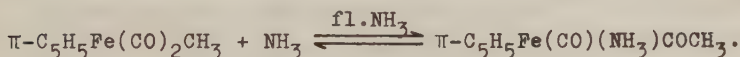
Bei der Oxydation von $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)\text{CONH}_2$ mit JCN wird in einer dem Hofmann'schen Abbau primärer Säureamide vergleichbaren Reaktion der entsprechende Isocyanatokomplex $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)\text{NCO}$ gebildet:



Dagegen verhalten sich die π -Cyclopentadienyl-metall-methyl-carbonyl-Verbindungen des Molybdäns und Eisens gegenüber flüssigem NH_3 grundsätzlich anders. So bildet sich bei der Umsetzung von $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_3\text{CH}_3$ mit flüssigem NH_3 gemäß,

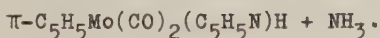
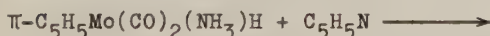


π -Cyclopentadienyl-molybdän-hydrido-ammin-dicarbonyl $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_2(\text{NH}_3)\text{H}$ neben Acetamid, wobei als nicht isolierbare Zwischenstufe die Bildung der Acetylverbindung $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_2(\text{NH}_3)\text{COCH}_3$ angenommen wird. Ein solcher Acetylkomplex läßt sich dagegen bei der Umsetzung von $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe(CO)}_2\text{CH}_3$ mit flüssigem NH_3 im Sinne einer "CO-Insertierungsreaktion" als $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe(CO)}(\text{NH}_3)\text{COCH}_3$ fassen:



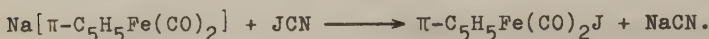
Bei der Umsetzung von $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_3\text{CH}_3$ mit flüssigem ND_3 entsteht der deuterierte Hydridokomplex $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_2(\text{ND}_3)\text{D}$.

Durch Substitution des NH_3 -Liganden im $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_2(\text{NH}_3)\text{H}$ mit Pyridin wird der Hydridokomplex $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{H}$ zugänglich gemacht:

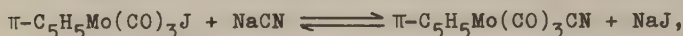


Der zweite Teil der Untersuchungen beschäftigt sich mit dem Verhalten von π -Cyclopentadienyl-metall-carbonyl-Verbindungen des Molybdäns und Eisens gegenüber Jodcyan.

Bei den Umsetzungen von $\text{Na}[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_n]$ ($\text{M} = \text{Mo}$, $n = 3$; $\text{M} = \text{Fe}$, $n = 2$) mit JCN konnte die primäre Bildung der Jodokomplexe $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_n\text{J}$ nachgewiesen werden:



Dagegen erfolgt bei längerer Reaktionszeit oder erhöhter Temperatur teilweise Halogensubstitution durch den CN^- -Liganden:



Hierbei wird teilweise CO freigesetzt, was auf eine oxydative Eliminierungsreaktion hinweist, die vermutlich zum gemischten Halogeno-cyano-carbonylmetallat $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_{n-1}(\text{CN})\text{J}]^-$ führt.

Schließlich setzen sich die zweikernigen, CO-verbrückten Tricarbonylverbindungen des Molybdäns $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{D}]_2$ ($\text{D} = \text{phen}$, bipy) mit Jodcyan unter CO-Entwicklung gemäß,



zu den paramagnetischen Komplexen der Bruttozusammensetzung $\text{Mo}(\text{CO})_2\text{D}(\text{CN})\text{J}$ um, denen vermutlich eine dimere Struktur mit siebenfach-koordiniertem Molybdän zukommt.

Die Strukturen der beschriebenen Verbindungen werden anhand ihrer IR-Spektren diskutiert. Desweiteren werden die Komplexe soweit möglich auch durch ihre Massen- und ^1H -NMR-Spektren charakterisiert.

L e b e n s l a u f

Adam Georg Pfister,

geboren am 3. März 1946 in Bamberg
als Sohn des Landwirts Andreas Pfister
und seiner Ehefrau Dorothea, geb. Lieb.

Schulbildung und Studium:

1952 - 1957 Volksschule in Merkendorf

1957 - 1966 Franz-Ludwig-Gymnasium in Bamberg

Reifezeugnis dieser Schule vom 19. Juli 1966

Seit dem Wintersemester 1966/67 Studium der Chemie
und Biologie für das gymnasiale Lehramt an der
Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg.

Zulassungsarbeit zur wissenschaftlichen Prüfung für das
Lehramt an Gymnasien vom September 1969 bis März 1970:

"Zur Kenntnis der Reaktionsweisen des Cyclo-
heptatrien-molybdän-tricarbonyls mit ver-
schiedenen Liganden unter besonderer Berück-
sichtigung des Cyclopentadienylanions".

Wissenschaftliche Prüfung für das Lehramt an Gymnasien
in den Fächern Chemie und Biologie vom 22. Dezember 1971.

Vom 1. Februar 1972 bis 31. Januar 1974 akademischer
Tutor, seit 1. Februar 1974 wissenschaftliche Hilfskraft
am Institut für Anorganische Chemie II der Universität
Erlangen-Nürnberg.

Copie - Center 2000
852 ERLANGEN · Obere Karlstr. 30